ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

R. ABEGG IN BRESLAU, S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN LEIPZIG, G. BREDIG UND J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN KARLSRUHE, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

EINUNDSIEBZIGSTER BAND

MIT 104 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1910

Inhalt des einundsiebzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 18. Januar 1910.

Bücherschau.

Heft 2.

Ausgegeben am 25. Januar 1910.

Bücherschau.

Heft 3.

Ausgegeben am 4. Februar 1910.

Bücherschau.

Heft 4.

Ausgegeben am 8. Februar 1910.

Heft 5.

Ausgegeben am 25. Februar 1910.

Heft 6.

Ausgegeben am 11. März 1910.

Bücherschau.

Physikalisch-chemische Studien am Phosphor. I.

Von

Ernst Cohen und J. Olie jr.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 9. 09.)

Die dynamische Allotropie des Phosphors.

Einleitung.

1. Gelegentlich einer Untersuchung über die Atomvolumina allotroper Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen, über die wir demnächst berichten werden, stellte sich heraus, dass ein eingehenderes Studium der Frage: In welchem Verhältnis stehen die bisher als allotrop betrachteten Formen des Phosphors zueinander? wünschenswert sei. Schon die grosse Verwirrung, die in der Nomenklatur auf diesem Gebiete im Laufe der Zeit entstanden ist, läd zu einer Neubearbeitung des Problems ein. Zur Raumersparniss beschränken wir uns in dieser Abhandlung in historischer Richtung auf die Mitteilung der Haupttatsachen und weisen im übrigen auf die schöne Zusammenstellung hin, die R. Schenck in dem Artikel „Phosphor“ in Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie gegeben hat.

Darstellung unseres Ausgangsmaterials.

2. Zur Darstellung des sogenannten metallischen oder violetten Phosphors, aus welchem nach Siemens[1]) und Böeseken[2]) der gewöhnliche, sogenannte rote Handelsphosphor für einen grossen Teil besteht, benutzten wir ein halbes Kilo „roten Phosphor“ von Merck in Darmstadt. Dieser wurde nach dem von Böeseken mitgeteilten Verfahren so lange aufgeschlämmt, bis ein ruhiger Wasserstrom keinen fein verteilten Phosphor mehr mitführte, und nur die gröbern, dunkelstahlblauen Teilchen zurückgeblieben waren. Dieses Material wurde auf einem Buchnerschen Trichter abgesaugt und während einer Stunde mit einer 30%igen Lösung von Natriumhydroxyd bis zum Siedepunkt der Lösung erhitzt. Sodann wurde dreimal mit Wasser

[1]) Arbeiten Kaiserl. Gesundheitsamt **24**, Heft 2 (1906).

[2]) Chem. Weekblad **4**, 200 (1907); **5**, 326 (1908).

ausgewaschen und während etwa dreiviertel Stunden mit verdünnter Salpetersäure (5 %ig) gekocht. Das Präparat behandelten wir nunmehr wiederholt mit kaltem Wasser, schüttelten während einer halben Stunde mit Wasser auf der Schüttelmaschine, wuschen fünfmal mit siedendem Wasser nach und zehnmal auf einem Buchnerschen Trichter mit kaltem Wasser. Sodann wurde das Präparat auf der Schüttelmaschine mit absolutem Alkohol behandelt; den Alkohol entfernten wir durch Absaugen und spülten dann mehrere Male mit absolutem Äther ab. Letzterer hatte während eines halben Jahres auf Chlorcalcium gestanden und war dann vom metallischen Natrium abdestilliert worden.

Nachdem das so behandelte Material während einiger Tage im Vakuum über Schwefelsäure gestanden hatte, wurde es in kleine Flaschen gebracht, die gleichfalls in einem Vakuumexsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt wurden. Dieses Präparat wollen wir Präparat *P*I nennen.

Bevor wir den Exsikkator öffneten, liessen wir jedesmal mittels Chlorcalcium getrocknete Luft eintreten.

Spezielle Versuche hatten ergeben, dass man nur dann ein vollständig trocknes Material erhält, falls man mit absolutem Alkohol und Äther nachbehandelt.

3. Rührt man das Präparat *P*I mit Wasser an, und überlässt das Ganze nur während kurzer Zeit sich selbst, so findet man am Boden des Gefässes nur grössere metallische Plättchen, die, nachdem sie weiter ganz wie Präparat *P*I behandelt waren, als Präparat *P*II zur Aufbewahrung gelangten.

4. Ein völlig anderes Aussehen, als der von Merck bezogene „rote Phosphor" hatte ein von Kahlbaum (Berlin) geliefertes Präparat, das aus der chemischen Fabrik in Griesheim stammte. Dasselbe war stärker rot gefärbt, war feiner verteilt und gleichmässiger im Aussehen. Hiermit in Übereinstimmung ist die Tatsache, dass dasselbe in Wasser länger schwebend bleibt, während das Mercksche Material nach dem Anrühren mit Wasser einen schweren Satz liefert.

Wir behandelten einen Teil des Kahlbaumschen Phosphors wiederholt mit siedendem Wasser, wuschen mit absolutem Alkohol und Äther nach und trockneten im Vakuum über Schwefelsäure. Die beiden Teile dieses Materials, die in zwei verschiedenen Flaschen aufbewahrt wurden, wollen wir Präparat *P*III, bzw. *P*IIIa nennen.

5. Einen andern Teil des Kahlbaumschen Phosphors erhitzten wir in einer Schale während einer Stunde mit 10 %iger Natronlauge (e natrio puris.), wuschen mit Wasser aus und brachten das Material sodann in eine siedende Salpetersäurelösung ($^1/_{10}$-norm.). Die Säure

wurde ausgewaschen, und darauf folgte Nachbehandlung mit absolutem Alkohol und Äther. Das Trocknen wurde im Vakuum über Schwefelsäure vorgenommen. (Präparat *P*IV.)

6. Schliesslich wurde eine grössere Menge „roten Phosphors", die die Firma Albright, Wilson Ltd. in Oldbury bei Birmingham uns freundlichst zur Verfügung gestellt hatte, und die in ihrem Äussern wenig von dem Griesheimschen Phosphor verschieden war, mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Die Flüssigkeit enthielt nach dem Extrahieren keine nachweisbare Menge weissen Phosphors. Nachdem das Präparat mit absolutem Alkohol und Äther behandelt war, wurde es getrocknet und im Vakuum über Schwefelsäure in zwei verschiedenen Flaschen als Präparat *P*VIII, bzw. *P*VIIIa beiseite gestellt.

7. Die Präparate *P*I, *P*II und *P*III, die später zur Bestimmung des spez. Gewichts benutzt werden sollten, waren auf die Gegenwart von Schwermetallen (speziell von Blei) untersucht worden. Zu diesem Zwecke lösten wir je ein Gramm derselben in reinstem Brom auf, dampften unter Zusatz starker Salzsäure ab und behandelten sodann mit Schwefelwasserstoff. Es liessen sich keine Verunreinigungen nachweisen.

Die Bestimmung des spez. Gewichts der Präparate.

8. Sämtliche Bestimmungen wurden bei 18·0° im Thermostaten ausgeführt, der mittels eines Toluolregulators auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Die benutzten Thermometer waren von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg kontrolliert worden. Als Pyknometer verwandten wir den von Ernst Cohen und E. Goldschmidt beschriebenen Apparat[1]). Da der Phosphor von Wasser nicht leicht benetzt wird, benutzten wir als Füllflüssigkeit meistens Toluol. Um gröbern Fehlern vorzubeugen, arbeiteten wir niemals mit geringern Mengen als etwa 8 g Phosphor, während der Inhalt unseres Pyknometers etwa 20 ccm betrug. Soviel wie möglich wurden Doppelbestimmungen ausgeführt.

Sämtliche Dichten sind auf Wasser bei 4° gleich eins (und Vakuum) reduziert.

Die Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der Dichtebestimmungen.

Die Unterschiede im spez. Gewichte der hier aus drei Sorten Handelsphosphor nach verschiedenen Verfahren gereinigten Präparate sind also sehr gering. Wir glauben denn auch feststellen zu können, dass das spez. Gewicht dieses Materials, das sich nach dem von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 225 (1905).

Tabelle 1.

Name des Präparats	Herkunft	Flüssigkeit im Pyknometer	$d\frac{18^0}{4^0}$
P_I	*Merck*	Wasser	2·20 (5) 2·18 (9)
P_{II}	*Merck* (grobkörnig)	Wasser	2·20 (1) 2·20 (5)
P_{III}	*Griesheim*	Toluol	2·19 (6)
P_{IV}	*Griesheim*	Toluol	2·19 (7)
P_{IV_A}	*Griesheim*	Toluol	2·19 (3)
P_{VIII}, bzw. P_{VIII_A}	*Albright & Wilson Ltd.*	Wasser	2·23 (3)

Böeseken angegebenen Verfahren aus dem sogenannten „roten" Handelsphosphor gewinnen lässt, zwischen 2·19 und 2·23 schwankt.

9. Hiermit nicht in Übereinstimmung ist die Tatsache, dass Böeseken für ein nach demselben Verfahren gewonnenes Produkt bei 18° 2·31 bis 2·32 fand. Die Herkunft des Ausgangsmaterials war ihm nicht bekannt. Später[1]) teilte er indes mit, dass eine Neubestimmung des spez. Gewichts den Wert 2·25 bis 2·26 (bei derselben Temperatur?) ergeben hatte.

10. Der auffallende Unterschied im Aussehen der beiden Präparate P_I und P_{II} legte die Vermutung nahe, dass das Material, aus welchem sie dargestellt waren, nicht homogen war. Je länger man das mit Wasser angerührte ursprüngliche Material sich selbst überliess, um so stärker rötete sich die darüberstehende Flüssigkeit, die schliesslich wie eine orangerote kolloidale Lösung aussah.

Erst nach mehrern Tagen, ja, nach Wochen setzte sich die feste Substanz schliesslich zu Boden. Sie hatte dann ebenfalls eine hellrote Farbe, obwohl ihre Nuance stets weniger rot war als die der Lösung. Die mangelhafte Übereinstimmung zwischen den Werten des spez. Gewichtes, die von uns, bzw. von Böeseken ursprünglich gefunden waren, im Zusammenhang mit der scheinbar geringen Homogenität des Merckschen Präparates legten die Vermutung nahe, dass nur die ganz groben Kristalle, aus welchen z. B. das Präparat P_{II} zum grössten Teil bestand, das von Böeseken ermittelte spez. Gewicht 2·34 besitze, und dass der von uns gefundene Wert (2·20) nur ein Mittelwert sei.

Wir dekantierten einen Teil des Präparates P_{II} schnell und sammelten in dieser Weise eine gewisse Menge metallischen Phosphors, in welcher sich weder mit blossem Auge, noch mit der Lupe „roter" Phosphor erkennen liess. Das in dieser Weise erhaltene neue Präparat

[1]) Chem. Weekblad 5, 326 (1908).

(PIII A) bestand gänzlich aus dunkeln, stahlblauen Plättchen und Schuppen und erinnerte dem Ansehen nach stark an Jod. Dieses Material brachten wir in ein Gemisch von 16 ccm Toluol und 20 ccm Methylenjodid, dessen spez. Gewicht wir mittels der Westphalschen Wage auf 2·20 bei 15° ermittelt hatten. Das Präparat blieb hierin schweben; nachdem wir einige ccm Toluol zugesetzt hatten, sank es ganz zu Boden. Brachte man das nicht gereinigte Mercksche Handelspräparat in diese Flüssigkeit, deren spez. Gewicht also etwas unter 2·20 lag, so bildete sich kein Bodensatz, wohl aber schwamm ein Teil des Phosphors an der Oberfläche. Wurde eine geringe Menge des Präparates $P_{\text{III A}}$ zugesetzt, das sich zu Boden hätte setzen müssen, so blieb die ganze Masse schwimmen.

Erst als wir das Ganze zentrifugierten, setzten sich die gröbern Teilchen zu Boden, gleichzeitig blieb ein kristallinischer Niederschlag auf der Flüssigkeit schwimmen.

Rührt man eine gewisse Menge des Präparates P_{II} im Achatmörser, so nimmt es die Farbe des sogenannten „roten" Phosphors an. Zentrifugiert man in Toluolmethylenjodidlösung (spez. Gewicht 2·20 bei 15°) so setzt sich ein kleiner Teil des Phosphors zu Boden; der grössere Teil bleibt schwebend und weist nach dem Filtrieren ein deutlich kristallinisches Aussehen auf. Die Masse, die sich zu Boden gesetzt hatte, wurde abermals zerrieben und zentrifugiert in einer Flüssigkeit, deren spez. Gewicht 2·20 bei 15° war. Wiederum setzte sich ein kleiner Teil zu Boden, während der Rest schwebend blieb.

11. Fassen wir alles zusammen, so ergibt sich, dass die Präparate P_{I} und P_{II} (spez. Gew. 2·20 bei 18·0°) völlig homogen sind, und dass die Tatsache, ob ein Material beim Zentrifugieren schwebend bleibt oder nicht, nur von der Teilchengrösse abhängt.

Dem grossen Unterschied in der Verteilung entspricht ein grosser Farbenunterschied der verschiedenen Präparate. Es sind dann auch der metallische (violette) und der sogenannte „rote" oder „amorphe" Phosphor, den man aus den von uns untersuchten Handelsprodukten gewinnen kann, als identisch zu betrachten.

12. Dass unsere Präparate keinen weissen Phosphor als solchen enthielten, wurde folgenderweise nachgewiesen: wir extrahierten etwa 10 g während einiger Stunden mittels Schwefelkohlenstoffes in einem Soxhletschen Apparat, gossen die Flüssigkeit auf Fliesspapier und konstatierten, dass sich im Dunkelzimmer keine Spur einer Leuchterscheinung zeigte. Zur Kontrolle setzten wir derselben Menge Schwefelkohlenstoff 10 mg weissen Phosphor zu: nachdem die Flüssigkeit in

derselben Weise wie vorhin behandelt war, beobachteten wir im Dunkelzimmer ein intensives Leuchten.

13. Da Böeseken die Herkunft seines Handelsproduktes nicht bekannt war[1]), lag noch die Möglichkeit vor, dass er den sogenannten metallischen (Hittorfschen) Phosphor in Händen gehabt hatte. Böeseken fand ja bei 18° ein spez. Gewicht 2·32, während Hittorf[2]) dafür 2·34 (bei 15·5°) angibt. Aber die Hittorfschen Präparate enthielten stets geringe Mengen Blei, die von Hittorf quantitativ ermittelt und bei Bestimmung des spez. Gewichtes in Rechnung gezogen waren. Im Zusammenhang hiermit erscheinen die betreffenden Zahlenwerte nicht allzu sicher.

Um in dieser Richtung nähern Aufschluss zu erlangen, haben wir uns den metallischen Phosphor nach der Hittorfschen Vorschrift selbst dargestellt. Wir füllten ein Einschmelzrohr aus Jenaer Glas teilweise ($^1/_4$) mit etwa 40 g weissem (gelbem) Phosphor. Dieser war aus (weissem) reinem Handelsphosphor durch zweimalige Destillation mit Wasserdampf[3]) dargestellt worden. Wir bewahrten denselben im Dunkeln auf. Das Einschmelzrohr wurde nun weiter mit Bleistäbchen angefüllt. Hierfür benutzten wir ein Präparat von Kahlbaum, in dem wir mittels der Lockemannschen Methode[4]) Arsen nicht nachweisen konnten.

Das Rohr wurde nunmehr mit trockenem Kohlendioxyd gefüllt, und nun wurde durch abwechselndes Evakuieren, bzw. Einleiten von Kohlendioxyd das vorhandene Wasser entfernt. Sodann spült man das Rohr wiederholt mit trockenem Kohlendioxyd aus und schmilzt das Rohr nach abermaligem Auspumpen am kapillar ausgezogenen Ende zu.

Wir brachten die Röhre jetzt in einen eisernen Mantel und füllten den Zwischenraum mit festgestampfter trockener Magnesia an. Nachdem der Mantel zugeschraubt war, erhitzten wir das Ganze in einem Schiessofen während 3 Stunden auf etwa 300°, sodann während etwa 8 Stunden auf ca. 400°.

Nachdem das Rohr sich abgekühlt hatte, öffneten wir dasselbe unter Wasser und entfernten die noch vorhandene, geringe Menge weissen Phosphors durch Extrahieren mittels Schwefelkohlenstoffes. Das Blei war sehr brüchig geworden, hatte aber teilweise seine ursprüngliche (Stab-)form beibehalten. Die Stücke Phosphor im Rohr zeigten weit auseinandergehende Nuancen; sie waren ziemlich hart und

---

[1]) Nach freundlicher Privatmitteilung.

[2]) Pogg. Ann. **126**, 193 (1865).

[3]) Noelting und Feuerstein, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2684 (1900).

[4]) Zeitschr. f. angew. Chemie **18**, 491 (1905).

kompakt. Wir zerrieben dieselben unter Wasser zu einem feinen Pulver. Ein Teil des Phosphors hatte sich in Form einer harten Kruste auf der Röhrenwand abgelagert. Der sofort sich zu Boden setzende Teil des Pulvers wurde so lange mit CS_2 behandelt, bis die Reaktion mit $AgNO_3$-Lösung ausblieb. Sodann wurde der Phosphor mit wasserfreiem Äther gewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Wir wollen dieses Präparat „Phosphor nach Hittorf" nennen.

Das spez. Gewicht desselben ergab sich in einer Doppelbestimmung zu 2·23 (5), bzw. 2·24 (5) bei 18·0°. Brachte man es in Gemische von Toluol und Methylenjodid, deren spez. Gewicht bei 15° 2·23, bzw. 2·38 war, so setzte sich in beiden Flüssigkeiten ein Teil zu Boden, während ein anderer Teil schwebend blieb. Die dunkelsten Kristalle fielen zu Boden. Versuchte man, einen solchen Kristall zu verbrennen, so blieb stets eine geringe Menge Blei zurück.

14. Der metallische Phosphor, dessen spez. Gewicht wir zu 2·23 bestimmt hatten, wurde nunmehr während einer Stunde mit siedender 10%iger Natronlauge (e natrio) behandelt und sodann während derselben Zeit mit einer siedenden Salpetersäurelösung ($^1/_{10}$-norm.).

Ferner wurde das Präparat in ganz derselben Weise behandelt wie die andern Präparate. Als wir nun das spez. Gewicht desselben bei 18·0° bestimmten, fanden wir dafür 2·20. Sodann untersuchten wir diesen Phosphor auf Blei; 200 mg lieferten einen äusserst geringen Niederschlag von PbS, der sich nach einem Tage zu Boden setzte Hieraus ergibt sich, dass wir mittels des beschriebenen Reinigungsverfahrens das Blei tatsächlich (praktisch) entfernt hatten. Als wir das im Schmelzrohr vorhandene Blei nach Hittorfs Vorschrift mit Salpetersäure (1·1 spez. Gewicht) behandelten, blieben manchmal feine, dunkel-stahlblaue Nadeln von metallischem Phosphor zurück, die ein einziges Mal eine Länge von 1 cm erreichten. Wir erhielten indes zu wenig Material, um das spez. Gewicht desselben auf pyknometrischem Wege ermitteln zu können.

15. Der grosse Unterschied zwischen den ursprünglichen Bestimmungen Böesekens und den unserigen blieb also bestehen, und wir legten uns deshalb die Frage vor, ob es vielleicht möglich wäre, das spez. Gewicht des metallischen Phosphors durch anhaltendes Erhitzen zu erhöhen, bis man schliesslich ein bestimmtes Endprodukt erhalten würde. Die Untersuchungen von Troost und Hautefeuille[1]) weisen tatsächlich auf ein derartiges Verhalten. Sie fanden nämlich, dass die Eigen-

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] 2, 145 (1874).

schaften des „roten Phosphors“ in nahem Zusammenhang stehen mit seiner Darstellungstemperatur. Tabelle 2 enthält die diesbezüglichen Zahlen.

Tabelle 2.

Darstellungstemperatur	Spez. Gewicht
265°	2·15
360	2·19
500	2·29

Wir haben diese Untersuchungen in etwas grösserem Massstabe ausgeführt. Zu diesem Zwecke brachten wir jedesmal etwa 20 g unserer Präparate metallischen Phosphors in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase und zogen dieses dann kapillar aus. Mittels eines Dreiweghahnes, der mit dem kapillaren Ende des Rohres mittels eines dickwandigen Gummischlauches in Verbindung stand, wurde das Phosphorrohr evakuiert, bzw. mit trockenem Kohlendioxyd ausgespült und schliesslich wiederum leer gepumpt. Sodann schmolzen wir das Rohr bei dem kapillaren Ende zu. Nachdem das Rohr in der oben (S. 6) beschriebenen Weise in einen eisernen Schutzmantel gesteckt war, wurde es in einem mittels Gas geheizten Schiessofen erhitzt. Mit Hinsicht auf die grosse Explosionsgefahr benutzten wir nicht einen elektrischen Ofen, obwohl das Erhitzen darin vielleicht regelmässiger gewesen wäre.

17. Der Gang der Versuche war nun folgender: In den Gasofen legten wir ein Thermoelement, das mit einem Siemens und Halskeschen Voltmeter verbunden war. Das Thermoelement lag in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, das in derselben Weise wie das Phosphorrohr von Magnesia und einem eisernen Schutzmantel umgeben war. Nachdem sich die gewünschte Temperatur eingestellt hatte, wurde das Thermoelement samt Mantel entfernt; wir legten an dieselbe Stelle unser Phosphorrohr mit Mantel. Später wurde der Versuch so vorgenommen, dass das Element auch während des Erhitzens im Ofen blieb, so dass es möglich war, zu jeder Zeit die Temperatur im Ofen zu kontrollieren.

18. Da die Schwankungen des Gasdruckes in der städtischen Leitung nicht unbeträchtlich waren, war es nötig, einen Druckregulator einzuschalten. Wir liessen uns deshalb einen solchen konstruieren, der uns in den Stand setzte, selbst bei Schwankungen von 15 mm Wasserdruck in der Hauptleitung den Druck in dem Brenner auf weniger als 1 mm konstant zu erhalten (Fig. 1).

Der kupferne Gasbehälter G_1 (etwa 40 Liter Inhalt) hängt mittels der biegsamen Kupferschnur NNN, die über die Rollen K_1 und K_2 läuft, an einem Stativ L. G_1 lässt sich in dem grössern Behälter GG,

der gleichfalls in Kupfer ausgeführt ist, auf und ab bewegen. In *GG* sind zwei Leitungen *OOO* und *PPP* angebracht, die das Gas zu-,

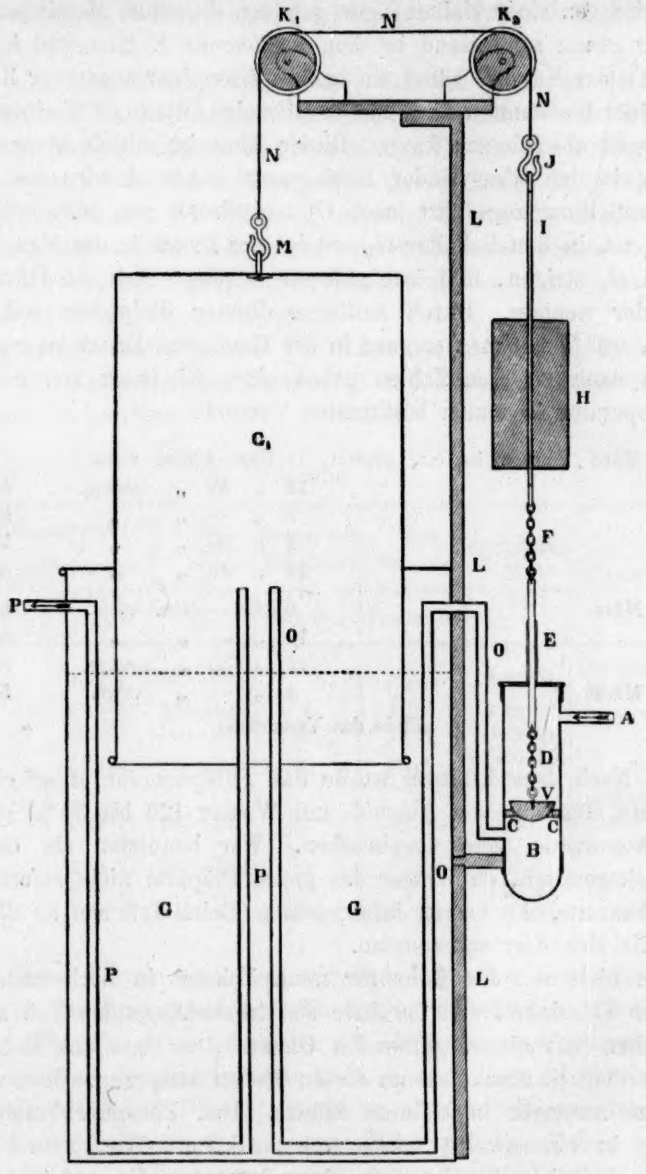


Fig. 1.

bzw. ableiten. *GG* wird mit Wasser gefüllt; auf die Oberfläche desselben gibt man etwas Paraffinöl. Der Behälter G_1 wird von dem

bleiernen Gewicht *H* im Gleichgewicht gehalten. Letzteres ist mittels des Hakens *J* und des Messingstabs *I* aufgehängt. Die Fortsetzung von *I* wird von einer kleinen Kette gebildet, die einen Messingstab trägt, der sehr genau schliessend in dem Kupferrohr *E* hin- und hergleiten kann. An der Kette *D* hängt ein halbkugelförmiger kupferner Körper *V*, der in einer bestimmten Lage die kreisförmige Öffnung *CC* eines kupfernen Ringes abschliessen kann. Dieser Ring ist mittels einer Gummidichtung in den Glaszylinder *B* eingesetzt. Aus *A* wird das Gas aus der Hauptleitung zugeführt (nach *C*) und strömt von dort, falls *V* aufgezogen ist, in den Behälter G_1. Steigt der Druck in der Hauptleitung, so wird G_1 steigen, und infolgedessen schliesst sich die Öffnung *CC* mehr oder weniger. Durch Auflegen dünner Bleiplatten auf G_1 bei *M*, bzw. auf *H*, hat man es ganz in der Hand, den Druck zu regulieren.

Die nachstehenden Zahlen geben einen Eindruck von dem Gang der Temperatur in einem bestimmten Versuch.

9. März	Apparat in Gang gesetzt	11 Uhr	4 Min.	vorm.	18°
		12 „	45 „	nachm.	554
		2 „	— „	„	552
		4 „	30 „	„	552
		10 „	40 „	„	554
13. März		8 Uhr	— Min.	vorm.	550°
		10 „	— „	„	548
		12 „	30 „	nachm.	530
14. März		8 „	— „	vorm.	532

Ende des Versuches.

19. Nach dem Erhitzen wurde das Phosphorrohr unter ein nicht brennbares Gemisch von Alkohol und Wasser (20 bis 30%) gebracht. Die Spitze wurde dann abgebrochen. Wir benutzten ein derartiges Flüssigkeitsgemisch, da Wasser das ganze Präparat nicht sofort gleichmässig benetzte. Es kamen infolgedessen kleine Teilchen an die Oberfläche, die sich dort entzündeten.

Man hielt nun das Rohr für neun Zehntel in horizontaler Lage unter der Flüssigkeit und berührte den trockenliegenden Teil an mehrern Stellen mit einem glühenden Glasstab, so dass das Rohr beim nachfolgenden Untertauchen an diesen Stellen zersprang. Man verteilte das Ganze nunmehr in kleinere Stücke. Den Phosphor brachte man sorgfältig in eine zweite Schale unter Alkohol—Wasser und zerrieb ihn unter derselben Flüssigkeit in einem Mörser zu einem feinen Pulver. Nach dem Filtrieren wuschen wir ihn mit starkem Alkohol und sodann mit CS_2, bis sich kein weisser Phosphor (im Dunkelzimmer!) mehr nach-

weisen liess (vgl. S. 5). Den Schwefelkohlenstoff entfernten wir durch Waschen mit absolutem Alkohol und nachfolgender Behandlung mit trockenem Äther. Sodann wurde das Präparat im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

20. Die grosse Explosionsgefahr, die das Erhitzen der Röhren bietet, schliesst im allgemeinen Versuche oberhalb 550° aus. Bei dieser Temperatur trat ein einziges Mal eine heftige Explosion ein; der eiserne Schutzmantel wurde dabei über seine ganze Länge aufgerissen. In andern Fällen wurde das Glasrohr so stark gegen die Wandung des Eisenrohres angedrückt, dass es ein unzertrennbares Ganzes damit bildete. Wir waren dann gezwungen, den Eisenmantel durchzusägen, um das Glasrohr erreichen zu können.

Ein einziges Mal aber hielt das Glasrohr den Versuch bei 600° aus.

21. Die nachstehenden Tabellen 3 und 4 enthalten die betreffenden Versuchsergebnisse.

Tabelle 3.

Ausgangsmaterial		Temperatur	Dauer des Erhitzens in Stunden	Name des gebildeten Produktes	Spez. Gew. $d\frac{18.0^0}{4.0^0}$	Bemerkungen
Name des Materials	Spez. Gew. $d\frac{18.0^0}{4.0^0}$					
P_{IV}	2·19 (7)	542—548°	$^1/_2$	P_{XVII}	2·34 (5)	Der Phosphor ist flüssig gewesen.
P_{III}	2·19 (6)	538—540	4	P_{XV}	2·32 (2)	
P_{IV}	2·19 (7)	540—570	$22^1/_4$	P_{XVI}	2·33 (9)	
P_{III_A}	2·19 (6)	± 600	40	P_{VI}	2·26 (3) 2·26 (3)	
P_{IV}	2·19 (7)	520—560	48	P_{XVIII}	2·26 (7)	Am Ende des Versuches war der Phosphor flüssig.
P_{IV}	2·19 (7)	530—560	91	P_{XIX}	2·26 (9)	
P_{III}	2·19 (6)	± 550	120	P_{X}	2·24 (9)	
P_{III}	2·19 (6)	512—570	120	P_{VII}	2·30 (1)	Unsicher.

Zu dieser Tabelle bemerken wir noch folgendes: Um feststellen zu können, ob das Präparat sich verflüssigt hatte, benutzten wir eine Vorrichtung (Fig. 2), die uns in den Stand setzte, den Phosphor samt Mantel während des Erhitzens in eine schräge Lage zu bringen; war der Inhalt tatsächlich flüssig geworden, so sammelte er sich an der nichtkapillaren Seite des Rohres an. Liess man das Ganze in dieser Lage abkühlen, so konnte man später feststellen, ob Verflüssigung eingetreten war.

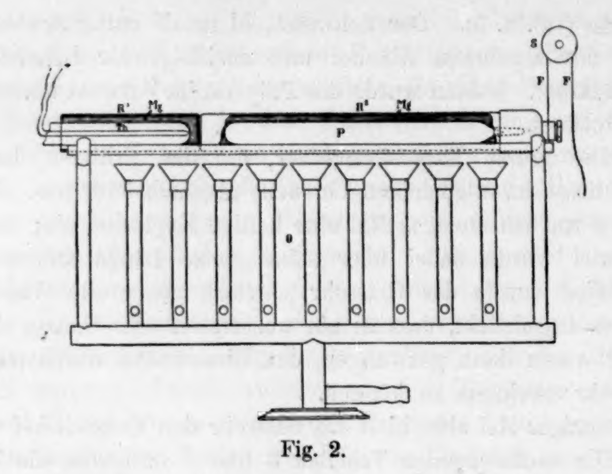


Fig. 2.

Tabelle 4.

Ausgangsmaterial		Temperatur	Dauer des Erhitzens in Stunden	Name des gebildeten Produktes	Spez. Gew. $d\frac{18.0^0}{4.0^0}$	Bemerkungen
Name des Materials	Spez. Gew. $d\frac{18.0^0}{4.0^0}$					
P_{III_A}	2·19 (6)	450°	1	P_{XXI}	2·31 (1)	nicht flüssig; teilweise zusammengesintert.
P_{III_A}	2·19 (6)	450	8	P_{XI}	2·31 (7)	
P_{IV}	2·19 (7)	418—427	29	P_{XII}	2·33 (0)	
P_{III_A}	2·19 (6)	442—425	48	P_{XIII}	2·32 (0)	
P_{III_A}	2·19 (6)	460 (?)	70	P_V	2·28 (8) 2·30 (0)	
P_{III_A}	2·19 (6)	450	91	P_{XX}	2·28 (6)	
P_{III}	2·19 (6)	450	120	P_{IX}	2·28 (1)	
P_{III}	2·19 (6)	450	120	P_{IX_A}	2·30 (5) 2·30 (2)	

Beim letzten Versuch (P_{III}) war ein Teil des Phosphors kompakt geworden (P_{IX_A}), der Rest aber war pulverförmig geblieben. Wie die Tabelle zeigt, gelangten die beiden Teile getrennt zur Untersuchung.

22. Überblicken wir die Ergebnisse, die in den Tabellen 3 und 4 zusammenstellt sind, so ergibt sich, dass sowohl bei 450 wie bei 550° das spez. Gewicht bereits nach sehr kurzem Erhitzen stark gestiegen ist, und zwar von 2·19 auf 2·32 bis 2·34, während es bei fortgesetztem Erhitzen langsam fällt und einen Endwert erreicht, der bei 550° niedriger liegt als bei 450°. Nach 120 stündigem Erhitzen ist das spez. Gewicht des Präparates, das auf 550° gewesen ist, 2·25, das des auf 450° erhitzten 2·28 bis 2·30.

23. Dieses unerwartete Resultat brachte uns dazu, den Verlauf des spez. Gewichtes bei Präparaten zu ermitteln, die auf weniger hohe Temperatur erhitzt worden waren. Als Heizbäder benutzten wir eiserne Zylinder (Fig. 3) *A*, die eine Kühlvorrichtung hatten. *G* ist ein offenes Eisenrohr, das sich in der Seitenwand von *A* befindet. *H* ist eine Kühlspirale aus dünnem Kompositionsrohr, das die Dämpfe der Flüssigkeit, die in *A* zum Sieden erhitzt wird, kondensiert. Das mit Phosphor gefüllte Glasrohr *F* wird in einem Geflecht aus Eisendraht mittels des Hakens *C* aufgehängt. Der Deckel des Heizbades ist durchbohrt, so dass ein Thermometer eingeführt werden kann, das mittels einer Asbestpackung in den Deckel eingelassen ist.

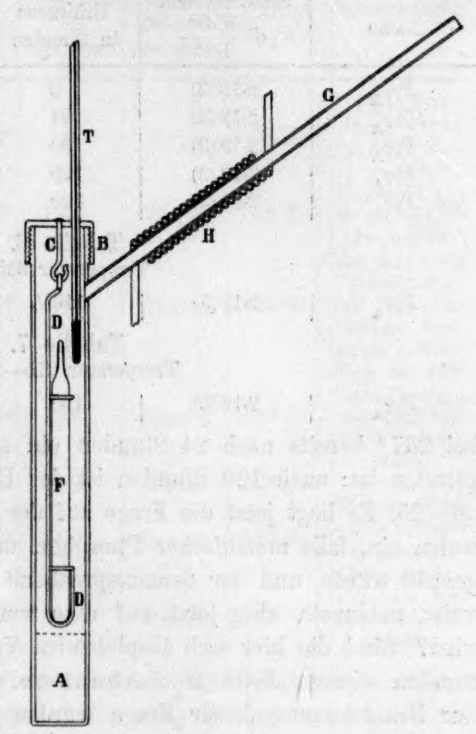


Fig. 3.

Kommen organische Heizflüssigkeiten zur Verwendung, so setzt man den Zylinder *A* nicht auf die freie Flamme, da die betreffenden Flüssigkeiten dann bald verharzen, sondern taucht denselben in ein geschmolzenes Gemisch von Kaliumnitrat und Natriumnitrat, das sich in einem eisern Tiegel befindet und darin durch einen untergestellten Brenner flüssig erhalten wird. Man sorgt dafür, dass die Temperatur dieses Gemisches nur wenige Grade oberhalb der Siedetemperatur der betreffenden Heizflüssigkeit liegt.

Wir arbeiteten bei etwa 360° (Quecksilber), 255° (Amylbenzoat) und 218° (Methylsalicylat).

24. Die Tabellen 5, 6 und 7 enthalten die Ergebnisse.

Aus diesen Zahlen (vgl. auch Fig. 4, in der die Abszissen die Erhitzungsdauer in Stunden, die Ordinaten das spez. Gewicht angeben) ergibt sich, dass bei etwa 200° auch nach lange fortgesetztem Erhitzen keine deutliche Zunahme des spez. Gewichts eintritt. Bei 255° ist nach $116\frac{1}{2}$ Stunden eine sehr geringe Zunahme vorhanden, während

Tabelle 5.
Temperatur 357°.

Ausgangsmaterial Name	Ausgangsmaterial Spez. Gewicht $d\frac{18{\cdot}0^\circ}{4{\cdot}0^\circ}$	Dauer des Erhitzens in Stunden	Name des erhaltenen Produktes	Spez. Gewicht $d\frac{18{\cdot}0^\circ}{4{\cdot}0^\circ}$
P_{IV_A}	2·19 (3)	2	P_{XXV}	2·20 (3)
P_{IV_A}	2·19 (3)	24	P_{XXIII}	2·21 (0)
P_{IV_A}	2·19 (3)	90	P_{XXIV}	2·22 (0)
P_{IV_A}	2·19 (3)	120	P_{XXVI}	2·22 (3)
P_{IV_A}	2·19 (3)	120	P_{XXXII}	2·22 (5)

Tabelle 6.
Temperatur 255°.

P_{IV_A}	2·19 (3)	116½	P_{XXIX}	2·19 (9)

Tabelle 7.
Temperatur 215—218°.

P_{IV_A}	2·19 (3)	100	P_{XXVII}	2·19 (1)

bei 357° bereits nach 24 Stunden ein sehr deutliches Ansteigen eingetreten ist; nach 120 Stunden ist der Endwert erreicht.

25. Es liegt jetzt die Frage auf der Hand: Welche Erscheinungen treten ein, falls metallischer Phosphor, der bei hoher Temperatur dargestellt wurde, und der dementsprechend ein hohes spez. Gewicht aufweist, nochmals, aber jetzt auf eine weniger hohe Temperatur erhitzt wird? Sind die hier sich abspielenden Vorgänge umkehrbar, so konnte man in diesem Falle eine Abnahme des spez. Gewichts erwarten. Zur Beantwortung dieser Frage wurden verschiedene, bei hoher Temperatur dargestellte Präparate während einer gewissen Zeit Temperaturen ausgesetzt, die unterhalb der Darstellungstemperatur lagen.

26. Tabelle 8 enthält die Versuchsdaten.

Aus dieser Tabelle ersehen wir, dass nur in einem Falle eine Abnahme des spez. Gewichts eintrat, und zwar als das Gemisch von P_{XII} und P_{XIII}, die beide bei 450° dargestellt waren, während 120 Stunden auf 255° erhitzt wurde. Als wir diesen Versuch zur nähern Kontrolle wiederholten, stellte sich heraus, dass derselbe sich nicht reproduzieren liess. Möglich wäre es immerhin, dass das Zurückgehen des spez. Gewichts in dem ersten Versuch durch die zufällige Gegenwart eines Katalysators beschleunigt war. So ist z. B. nach Colson[1]) der Phosphorwasserstoff ein kräftiger Katalysator bei der Umwandlung des weissen Phosphors in den metallischen. Wir brachten also in das Rohr, das P_{XXXIV} enthielt (spez. Gewicht 2·32 [5]) eine Spur PH_3, den

[1]) Ann. Chim. Phys. [8] 14, 544 (1908).

Tabelle 8.

Ausgangsmaterial Name	Spez. Gew. $d\frac{18.0^0}{4.0^0}$	Temperatur	Dauer des Erhitzens in Stunden	Name des erhaltenen Produktes	spez. Gew. $d\frac{18.0^0}{4.0^0}$	Bemerkungen
Gemisch von 7·5 g P_{XVI}, 7·5 g P_{XVII}	2·33 (9), 2·34 (5)	450°	1	P_{XXII}	2·34 (4)	P_{XVI} und P_{XVII} waren bei 550° dargestellt.
Gemisch von 7·5 g P_{XI}, 7·5 g P_{XXI}	2·31 (7), 2·31 (1)	357°	120	P_{XXXI}	2·31 (3)	P_{XI} und P_{XXI} waren bei 450° dargestellt.
P_{IV_A}	2·19 (3)	357°	120	P_{XXXII}	2·22 (5)	Zur Kontrolle gleichzeitig mit P_{XXXI} im selben Apparat erhitzt.
Gemisch von 10 g P_{XII}, 5 g P_{XIII}	2·33 (0), 2·32 (0)	255°	120	P_{XXVIII}	2·29 (5)	P_{XII} bei 418° bis 427°, P_{XIII} bei 425° bis 442° dargestellt.
P_{XXVIII}	2·29 (5)	255°	384	P_{XXX}	2·29 (8)	
Gemisch von 9 g P_{XV}, 1 g P_{XVII}	2·32 (2), 2·34 (5)	255°	119½	P_{XXXIV}	2·32 (5)	P_{XV} u. P_{XVII} waren bei 550° dargestellt.
P_{XXXIV}	2·32 (5)	255°	115	P_{XXXV}	2·32	Eine Spur PH_3 als Katalysator zugesetzt.

wir aus Jodphosphonium entwickelt hatten, und erhitzten das Rohr aufs neue während 119½ Stunden, indes ohne Erfolg.

27. Noch lag die Möglichkeit vor, dass unser Ausgangsmaterial irgend welchen Katalysator enthielt, der, infolge des Erhitzens ausgetrieben, beim Öffnen des Rohres und dem nachfolgenden Trocknen des Präparates entwichen war, so dass wiederholtes Erhitzen keine weitere Änderung zur Folge haben konnte.

Zur nähern Untersuchung erhitzten wir eine gewisse Menge unseres Ausgangsmaterials (P_{IV_A}, spez. Gewicht 2·19 [3]) zunächst während 8 Stunden auf 420°; hierbei sollte das spez. Gewicht von 2·19 auf 2·31 steigen (vgl. Tabelle 4).

Sodann brachten wir das Rohr mit dem Phosphor, ohne es vorher zu öffnen, in das Bad von 255° und beliessen es hierin während 120 Stunden. Nach dem Erhitzen ergab sich das spez. Gewicht zu 2·32 (7). Auch jetzt ist somit von einer Abnahme des spez. Gewichts nicht die Rede[1]).

[1]) Wir hoffen, diese Versuche später zu wiederholen mit geringen Mengen Jod als Katalysator.

Schmelzerscheinungen.

28. Handelt es sich darum, die gesamten Erscheinungen in einem einfachen Schema zusammenzufassen, so läge es wohl zunächst auf der Hand, sich der Vorstellung zu bedienen, die Bakhuis Roozeboom gab[1]), als er den Versuch machte, die scheinbar weit auseinandergehenden Ergebnisse älterer Forschung zu erklären. Bakhuis Roozeboom betrachtete den gelben und den „roten" Phosphor als zwei monotrope Modifikationen und glaubte, von diesem Standpunkte aus sämtliche Erscheinungen in einfacher Weise erklären zu können. Indes glauben wir, auf Grund mündlichen Gedankenaustausches mit unserm Freunde feststellen zu können, dass er selbst die Richtigkeit des von ihm gegebenen Schemas nicht in jeder Richtung als ausser Zweifel stehend betrachtete. Nun sind ja auch aus der ältern Literatur gewisse Erscheinungen bekannt, die sich nicht ohne weiteres dem genannten Schema anpassen.

Unsere Untersuchungen im Zusammenhang mit dem ältern, bereits vorhandenen Material haben uns dahin geführt, den Phosphor denjenigen Stoffen beizuzählen, die dynamische Allotropie aufweisen. Nachstehend wollen wir versuchen, die Gründe, die uns zu dieser Auffassung geführt haben, näher zu beleuchten.

29. Chapman[2]) teilt mit, dass: „by heating red phosphorus (hiermit ist „roter" Handelsphosphor gemeint) in sealed capillary tubes of hard glass, at a temperature near to the fusingpoint of potassium iodide, red phosphorus melts to a colourless liquid exactly similar in appearance to ordinary phosphorus, although the temperature is far above that at which the colourless variety changes readily to the red."

Stellt man sich auf den Standpunkt, dass hier dynamische Allotropie vorliegt, so lässt sich die Chapmansche Beobachtung mit der unserigen, dass bei 450° ein Sintern des Materials, bei 550° Schmelzen des Präparats eintritt, leicht vereinigen. Hat Chapman nämlich die Temperatur schnell erhöht (diese Vermutung liegt nahe, da er mit Kapillarröhren arbeitete), so hat er den Schmelzpunkt eines Präparates metallischen Phosphors ermittelt, in dem nur noch wenig weisser Phosphor vorhanden gewesen sein kann, da der grösste Teil des letztern sich sofort in Dampf verwandelt hat.

In unserm Versuch dagegen hat sich im Zusammenhang mit der

---

[1]) Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Braunschweig 1901. 1 Heft, S. 168 ff.

[2]) Journ. Chem. Soc. 75, 743 (1899).

längern Erhitzungsdauer, das Gleichgewicht in der festen Phase eingestellt, d. h. dass in dieser Phase wieder ein gewisser Betrag an weissem Phosphor vorhanden ist. Hiermit wäre die Schmelzpunktserniedrigung des metallischen Phosphors erklärt. Man kann dies auch so ausdrücken: Beim langsamen Erhitzen findet man den natürlichen Schmelzpunkt, beim schnellen Erhitzen dagegen den wahren Schmelzpunkt des metallischen Phosphors. Ganz analog hiermit sind die jüngst von Smith[1]) und seinen Mitarbeitern, sowie die von Kruyt[2]) beim Schwefel beschriebenen Erscheinungen.

Wir gelangen somit zu der Auffassung, dass der sogenannte „rote" Handelsphosphor nichts anderes ist als eine feste Lösung des weissen Phosphors in der metallischen Modifikation, und dass die Zusammensetzung des roten Handelsphosphors unter anderm eine Temperaturfunktion ist, eine Auffassung, die übrigens bereits früher von Schenck[3]) vermutungsweise ausgesprochen wurde gelegentlich seiner schönen Untersuchungen über den sogenannten „hellroten" Phosphor.

Einfluss der Darstellungstemperatur auf das spez. Gewicht I.

30. Auch die Ergebnisse von Troost und Hautefeuille, die den Zusammenhang zwischen der Darstellungstemperatur und dem spez. Gewicht des „roten" Phosphors dartun, finden in dieser Weise ihre Erklärung.

Kombiniert man dieselben mit unsern Messungen, so entsteht Tabelle 9.

Tabelle 9.

Temperatur	Erhitzungsdauer in Stunden	Spez. Gewicht[4])	Beobachter	Bemerkungen
215—218°	100	2·19 (1)	*Cohen* u. *Olie*	Ausgangsmaterial: metallischer Phosphor; spez. Gewicht 2·19
255°	116½	2·19 (9)	*C.* u. *O.*	idem
265°	650	2·148	*Troost* u. *Hautefueille*	weisser Phosphor
357°	120	2·22 (3)	*C.* u. *O.*	met. Phosphor 2·19
360°	540	2·19	*T.* u. *H.*	weisser Phosphor
450°	120	2·28—2·30	*C.* u. *O*	met. Phosphor 2·19
500°	—	2·293	*T.* u. *H.*	weisser Phosphor
550°	120	2·24 (9)	*C.* u. *O.*	met. Phosphor 2·19

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42,** 469 (1903); **52,** 602 (1905); **54,** 257 (1906); **57,** 685 (1907); **61,** 200 (1907).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64,** 513 (1908); **65,** 486 (1909); **67,** 321 (1909).

[3]) Z. f. Elektroch. **11,** 117 (1905). Ernst Buck, Dissertation, Marburg 1904.

[4]) Während unsere Bestimmungen bei 18·0° ausgeführt wurden, beziehen sich die von Troost und Hautefeuille auf Null Grad. Hier ist dieser Unterschied nicht von irgend welcher Bedeutung.

Hieraus ergibt sich, dass bei 450—500° bei langem Erhitzen eine Maximadichte erreicht wird. Nimmt man das spez. Gewicht als Mass für den Gehalt der festen Lösung an weissem Phosphor, so würde die Kurve, die die Zusammensetzung der Lösung als Temperaturfunktion darstellt, bei hoher Temperatur mehr nach der Seite des metallischen Phosphors verlaufen; bei 450—500° würde sie auf ein Minimum an weissem Phosphor hinweisen müssen.

31. Ehe wir uns andern Erscheinungen zuwenden, die sich jetzt gleichfalls in einfacher Weise erklären lassen, wollen wir auf einen Einwurf hinweisen, der möglicherweise gemacht werden könnte. Da der weisse und der metallische Phosphor nicht in demselben System kristallisieren, könnte es fraglich erscheinen, ob sie eine feste Lösung zu bilden imstande sind. Nun ist aber die Bildung von Mischkristallen bei Stoffen, die in verschiedenen Kristallsystemen kristallisieren, keineswegs ausgeschlossen; nach Bruni weist eine solche Erscheinung auf Isodimorphie hin. Er sagt darüber noch folgendes[1]: „Im allgemeinen kann man annehmen, dass immer, wenn ein Körper einen zweiten im kristallinischen Zustand löst, er ihn sozusagen zwingt, in seiner eigenen Form zu kristallisieren[2]).

Kalorische Erscheinungen.

32. Auch die Erscheinungen, die sich auf kalorischem Gebiete zeigen, lassen sich von dem neu gewonnenen Standpunkt einheitlich zusammenfassen.

Troost und Hautefeuille fanden, dass die Verbrennungswärme des „roten“ Phosphors beim Steigen der Darstellungstemperatur abnimmt; die geringste Verbrennungswärme zeigt der metallische Phosphor von Hittorf. Ist die Verbrennungswärme des letztern *a* Kal., so findet man nach Troost und Hautefeuille die in Tabelle 10 zusammengestellten Werte.

Da der weisse Phosphor eine höhere Verbrennungswärme hat, als der metallische, lässt sich die beschriebene Erscheinung ganz erklären durch den hohen Gehalt an weissem Phosphor (in fester Lösung) der bei niedriger Temperatur erhaltenen Produkte.

---

[1]) Über feste Lösungen: Ahrens Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge **6**, 29 (1901). Vgl. auch Bruni, Feste Lösungen und Isomorphismus, Leipzig 1908, S. 52.

[2]) Retgers [Zeitschr. f. anorg. Chemie **3**, 399 (1893)] hat nachgewiesen, dass der sogenannte rote, amorphe Phosphor nicht amorph, sondern kristallinisch ist.

Tabelle 10.

Ausgangsmaterial	Darstellungs-temperatur	Erhitzungs-dauer in Stunden	Verbrennungs-wärme	Spez. Gewicht
Gereinigt. Handelsprodukt (roter Phosphor)	—	—	$a + 568$ Kal.	—
idem	265	650	$a + 320$ „	2·148
idem	360	540	$a + 298$ „	2·19
idem	500	—	$> a$	2·293
metallischer Phosphor nach *Hittorf* dargestellt	—	—	a Kal.	2·34

33. Auch die neuern Untersuchungen von Giran[1]) liefern den Beweis, dass die Verbrennungswärme abnimmt in der Richtung:

weisser Phosphor → „roter" Phosphor → metallischer Phosphor.

Diese Untersuchungen weisen auch darauf hin, dass die absoluten Werte, die von Troost und Hautefeuille ermittelt wurden, kein grosses Zutrauen verdienen. Diese Forscher teilen übrigens keine Einzelheiten über die betreffenden kalorischen Untersuchungen mit, so dass es nicht möglich ist, sich ein Urteil über deren Genauigkeit zu bilden. Der genannten Abhandlung Girans entnehmen wir folgende Daten:

$$P \text{ weiss (fest)} \rightarrow P \text{ rot} = 3{\cdot}96 \text{ Kal.},$$

$$P \text{ rot} \rightarrow P \text{ metallisch} = 0{\cdot}46 \text{ „}$$

Der hier untersuchte metallische Phosphor war nach der Hittorfschen Vorschrift dargestellt worden, während der „rote" Phosphor ein gereinigtes Handelsprodukt war. Leider hat Giran das spez. Gewicht dieses letztern nicht ermittelt, es ist dementsprechend nicht mehr möglich, diesen Wert zu vergleichen mit dem, der sich mit Hilfe der kalorischen Werte annähernd berechnen lässt. Hierbei wollen wir die Voraussetzung machen, dass die feste Lösung des weissen Phosphors im metallischen sich kalorisch wie ein mechanisches Gemisch dieser beiden Modifikationen verhält, mit andern Worten, dass die Lösungswärme gleich Null ist.

Die Umwandlungswärme P rot → P metallisch ist etwa 11% der Wärmetönung P weiss → P metallisch; es müsste somit in dem „roten" Phosphor noch etwa 11% weisser vorhanden gewesen sein. Setzen wir das spez. Gewicht des metallischen Phosphors gleich 2·34, so ergibt eine kleine Berechnung, dass das spez. Gewicht des von Giran

[1]) Thèses. Recherches sur le Phosphore et les Acides phosphoriques. Paris 1903. Ann. Chim. Phys. [7] 39, 203 (1903). Seine Versuchsmethoden fordern in hohem Masse die Kritik heraus. Es kann hier deshalb nur von einer Überschlagsrechnung die Rede sein.

benutzten „roten" Phosphors $\frac{100}{\frac{11}{1\cdot83}+\frac{89}{2\cdot34}} = 2\cdot27$ gewesen ist, während man 2·20 bis 2·23 erwartet hätte; dies ist der Wert, den die meisten Handelsprodukte zeigen.

Dampfdruckerscheinungen.

34. Auch die Erscheinungen, die die Dampfdruckbestimmungen des Phosphors begleiten, lassen sich vom Standpunkte der dynamischen Allotropie in einfacher Weise überblicken.

Troost und Hautefeuille fanden, dass, falls man ein bei hoher Temperatur dargestelltes Präparat auf niedrigere Temperatur bringt, der Dampfdruck nur sehr langsam ansteigt. Erst nach andauerndem Erhitzen wird ein Endwert („Tension de Transformation") erreicht. Wird dagegen ein bei niedrigerer Temperatur dargestelltes Präparat auf höhere Temperatur gebracht, so steigt der Dampfdruck schnell, und zwar bis zu einem Wert, der höher ist als der Endwert, der nach langem Erhitzen eintritt.

Auch Hittorf hatte bereits eine derartige Erscheinung beobachtet, und zwar, dass die Bildung von weissem Phosphor aus dem metallischen mit geringerer Geschwindigkeit vor sich geht, als die aus dem sogenannten „roten" Phosphor. Bei 440° bilden sich beim Erhitzen im geschlossenen Gefäss:

aus metallischem	P	(33 g	pro Liter)	in	4 Stdn.	2·58 g	weisser P.
„ „rotem"	P	(31·24 g	„ „	„	3 „	4·54 g	„ P,
„ „rotem"	P	(30·17 g	„ „	„	2 „	4·67 g	„ P.

35. Die Erklärung dieser Erscheinung wäre nunmehr folgende: die bei hoher Temperatur dargestellten Präparate enthalten wenig weissen Phosphor. Erhitzt man sie bei tieferer Temperatur, so genügt die in fester Lösung vorhandene Menge des weissen Phosphors nicht, um sofort die zu der betreffenden Temperatur gehörige Dampfspannung zu liefern; gerade bei tiefern Temperaturen verläuft aber die Bildung des weissen Phosphors aus dem metallischen mit geringer Geschwindigkeit[1]), so dass das Gleichgewicht nur langsam erreicht werden kann.

Das bei tiefern Temperaturen dargestellte Produkt enthält mehr weissen Phosphor in fester Lösung, und dementsprechend wird der weisse Phosphor beim Erhitzen auf höhere Temperatur in einem nur wenig Phosphordampf enthaltenden Raume sofort verdampfen und ein

[1]) Lemoine, Ann. Chim. Phys. [4] **24**, 40 (1871).

Produkt zurücklassen, das zum grössten Teil aus metallischem Phosphor besteht. Ist die Menge, die zur Verwendung kam, gross im Verhältnis zum Raum des Gefässes, so wird sich eine hohe Spannung ausbilden können, die einen höhern Betrag erreichen wird als die, die schliesslich eintritt, wenn das Gleichgewicht der festen Phase, das bei höherer Temperatur mehr nach der Seite des metallischen Phosphors verschoben ist, sich hat ausgebildet. Die Einstellung des Gleichgewichtes, die die Umwandlung des weissen Phosphors in metallischen in der Dampfphase und von metallischem in weissen in der festen Phase erfordert (diese Umwandlung geht, ausgenommen bei sehr hohen Temperaturen, viel langsamer vor sich, als die Verdampfung des weissen Phosphors), verläuft mit sehr geringer Geschwindigkeit.

So gibt Lemoine an, dass bei 440° pro g „roten" Phosphor und pro Stunde etwa 0·3 g weisser Phosphor gebildet wird; in diesem Versuch wurde der gebildete Dampf fortwährend von überschüssigem, metallischem Kupfer absorbiert.

Einfluss der Darstellungstemperatur auf das spez. Gewicht II.

36. Auch die Änderungen im spez. Gewicht, die wir bei unsern Versuchen beobachteten, lassen sich in ganz analoger Weise erklären. Wir fanden, dass die gebildeten Produkte bei kurzer Erhitzungsdauer die höchsten spez. Gewichte aufwiesen. (Vgl. Fig. 4 und Tabelle 3 und 4).

Die verschiedenen Handelsprodukte, die wir nach vorangegangener Reinigung als Ausgangsmaterial benutzten, sind natürlich alle bei relativ niedriger Temperatur dargestellt, wahrscheinlich noch unterhalb 250°; das spez. Gewicht weist darauf hin. Übrigens wurde uns diese Vermutung von einem der Fabrikanten bestätigt.

Nach unserer Auffassung enthalten diese Präparate noch ziemlich viel weissen Phosphor in fester Lösung.

Erhitzt man auf 450, bzw. 550°, so verdampft der in fester Lösung vorhandene weisse Phosphor schnell, und es bleibt ein (praktisch) reiner metallischer Phosphor mit hohem spez. Gewicht (2·34) zurück, wie unsere Versuche zeigen.

Erst ganz langsam, am schnellsten bei den höchsten Temperaturen, (vgl. die Fig. 4) stellt sich das Gleichgewicht wieder ein, indem Nachbildung von weissem Phosphor aus der festen Phase stattfindet. Aus dem Dampf wird sich gleichzeitig wieder metallischer Phosphor bilden müssen, bis der Dampfdruck gefallen ist auf den Wert, der der gebildeten festen Lösung entspricht. Dann wäre somit die „Tension de Transformation", die nach Bakhuis Roozeboom dem Dampfdruck

des (praktisch) reinen metallischen Phosphors entspräche, ein Gleichgewichtsdruck, der, ceteris paribus, viel geringer ist als die Dampfspannung des (praktisch) reinen weissen Phosphors, wahrscheinlich aber nur wenig höher als der Dampfdruck des metallischen.

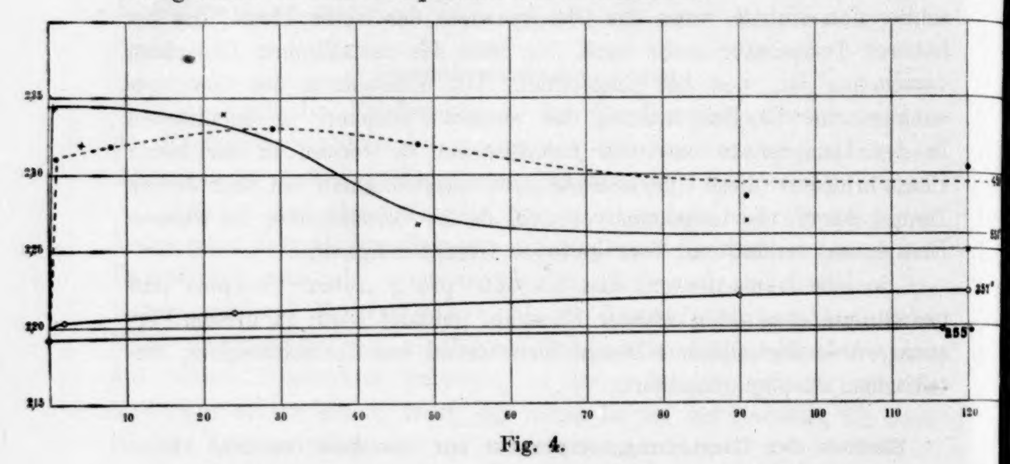


Fig. 4.

Wird die eine, bzw. die andere Modifikation erhitzt, so müsste man, anfangend mit dem Dampfdruck, der dem vorhandenen reinen Stoffe entspricht, nach kürzerer oder längerer Zeit diesen Gleichgewichtsdruck erreichen.

Das Gleichgewicht in der Dampfphase.

37. Ob auch in dem Dampf ein Gleichgewicht zwischen den beiden Modifikationen herrscht, ist eine Frage, die näher untersucht werden muss. Sind die Beobachtungen Arctowskys[1]) richtig, so liegen genügend Gründe vor, um anzunehmen, dass dies tatsächlich der Fall ist, doch wäre es als verfrüht zu betrachten, auf Grund des so dürftigen Versuchsmaterials schon heute Schlüsse ziehen zu wollen.

Die Untersuchungen von Lemoine.

38. Ganz in Übereinstimmung mit den oben entwickelten Anschauungen über die gegenseitigen Beziehungen zwischen dem weissen und dem metallischen Phosphor sind die eigentümlichen Erscheinungen, die Lemoine in seinen schönen Untersuchungen über den Phosphor beschreibt, und für welche er eine Erklärung ad hoc konstruiert, die u. E. wohl nicht richtig sein dürfte. Lemoine erhitzte gewogene Mengen Phosphor in luftleeren Glasballons von bekanntem Inhalt auf 447° und

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 12, 225 (1896).

bestimmte, indem er von weissem, bzw. „rotem“ Handelsphosphor ausging, wieviel weisser Phosphor nach bestimmten Zeiten unverändert geblieben war, bzw. wieviel dieser Modifikation sich gebildet hatte. Hierbei änderte er nicht allein die Dauer des Erhitzens innerhalb weiter Grenzen, sondern gleichfalls die benutzten Phosphormengen, ausgedrückt in g pro Liter, die er in fester Form in das Gefäss brachte.

Die Tabellen 11 und 12 enthalten eine Übersicht über die Versuchsergebnisse [1]).

Tabelle 11.

Benutzter weisser Phosphor in g pro Liter	Menge des weissen Phosphors in g, die nach dem Erhitzen auf 447° zurückbleibt, nach:							
	5 Min.	¾ St.	2 St.	8 St.	17 St.	24 St.	32 St.	41 St.
2·9	—	—	—	2·9	—	—	—	—
5·9	—	—	—	5·3	—	—	4·9	4·7
16·0	—	—	—	5·0	—	—	—	—
24·0 *Hittorf*	15·5	11·1	7·0	4·4	—	—	—	—
30·0	—	—	5·4	4·0	3·7	3·6	—	3·6

Tabelle 12.

Benutzter „roter“ Phosphor in g pro Liter	Menge des weissen Phosphors in g, der sich gebildet hatte, nach:							
	½ St.	2 St.	8 St.	28 St.	32 St.	39 St.	47 St.	83 St.
1·8	—	0·80	1·33	—	—	1·7	—	—
4·9	—	1·62	2·9	—	—	3·3	—	3·32
16·0	—	3·67	4·6	—	4·0	—	—	—
30·0	4·54	4·75	4·4	3·9	3·74	—	3·72	—
100·0	—	—	4·2	—	—	—	—	—
1000·0	—	—	3·5 (?)	—	—	—	—	—

39. In erster Linie weist Lemoine auf Grund dieser Zahlen nach, dass, eine wie grosse Menge (pro Liter) der beiden Modifikationen man auch verwendet, falls diese nur nicht geringer ist als die Quantität, welche erfordert wird, um bei 447° den betreffenden Raum mit gesättigtem Dampfe zu füllen, beim langen Erhitzen die Menge weissen Phosphors, die zurückgeblieben, bzw. gebildet ist, sich einer bestimmten Grenze nähert, die bei 3·6 g pro Liter liegt. Diese Menge wird dann erfordert, um den Raum unter den herrschenden Bedingungen mit gesättigtem Dampfe zu füllen. Sie kondensiert bei der schnellen Abkühlung, die Lemoine stets anwandte, als weisser Phosphor.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [4] **24,** 32 und 66 (1871). Zitat nach Separatabdruck.

40. Es ist speziell der Versuch am roten Phosphor, der uns hier interessiert. Nimmt die pro Liter ursprünglich vorhandene Menge „roten“ Phosphors zu, so steigt bei gleich langer Erhitzungsdauer die Menge des gebildeten weissen Phosphors[1]). Dies findet seine Erklärung in der Zunahme der aktiven Masse des Phosphors. Benutzt man eine geringe Menge „roten“ Phosphor, so steigt die Menge des gebildeten weissen Phosphors langsam mit der Dauer des Erhitzens und erreicht eine Grenze (3·6 g pro Liter). Arbeitet man mit grössern Mengen Phosphor pro Liter (z. B. 16, bzw. 30 g), so wird merkwürdigerweise diese Grenze von 3·6 anfangs stark überschritten. So findet man z. B., wenn man 16 g „roten“ Phosphor pro Liter erhitzt, nach 8 Stunden 4·6 g weissen; dagegen wenn man mit 30 g „roten“ Phosphor pro Liter anfängt, 4·75 g weissen nach 2 Stunden.

Setzt man das Erhitzen fort, so fallen diese Mengen wieder langsam und nähern sich der Grenze von 3·6 g weissen Phosphors pro Liter. Dieses anfängliche Überschreiten der maximalen Spannung der festen Substanz bei konstanter Temperatur ist gänzlich unerkärlich, wenn in dieser Substanz nicht gleichzeitig irgend eine Veränderung stattfindet, d. h. also, wenn man sie als vollkommen einheitlich betrachtet. Was nun die „Erklärungen“ betrifft, die Lemoine und auch Troost und Hautefeuille für diese Erscheinung konstruierten, so sei auf die betreffenden Originalarbeiten hingewiesen. Hier sei bemerkt, dass diese Erscheinungen sich in einfacher Weise deuten lassen, falls wir uns auf den Standpunkt der dynamischen Allotropie stellen.

Wird nämlich die feste Lösung auf 447° erhitzt in einem Raume, in dem sich kein Phosphordampf befindet, so entweicht der weisse Phosphor zum grössten Teil. Dieser kann, da die Umwandlung des Dampfes in die metallische Modifikation bei dieser Temperatur viel langsamer vor sich geht als die Verdampfung des weissen Phosphors (falls nämlich eine genügende Menge des Ausgangsmateriales vorhanden war) einen Dampfdruck erreichen, der höher ist als der, welcher unter den herrschenden Verhältnissen dem Gleichgewichte entspricht. Erst dann wird sich dieses Gleichgewicht ausbilden können.

41. Bei der oben genannten „Erklärung“ von Lemoine spielt das Sintern (empâtement) des Phosphors, eine wichtige Rolle. Es ist nunmehr auch deutlich, weshalb diese Erscheinung eintritt, und zwar bei geringen Mengen erst nach langem Erhitzen. Dann ist ja der in der festen Lösung vorhandene weisse Phosphor völlig unzureichend, um beim Er-

[1]) Auf die später eintretende Abnahme kommen wir noch zurück.

hitzen auf 447° den benutzten Ballon, der im Verhältnis zu der verwendeten Menge Phosphor einen grossen Raum bietet, mit Phosphordampf der Konzentration 3·6 g pro Liter zu füllen. Der fehlende Betrag muss dann aus der festen, metallischen Phase nachgeliefert werden, und dieser Vorgang geht mit sehr geringer Geschwindigkeit vor sich. Der neugebildete weisse Phosphor wandelt sich dann sofort in Dampf um, im Gegensatz zu dem Falle, wo man ursprünglich grössere Mengen Phosphor benutzte, und wo der neugebildete Phosphor in fester Lösung bleibt. Wenn der Dampfdruck sich der Grenze nähert, wird die Verdampfungsgeschwindigkeit abnehmen, und schliesslich bleibt der sich neubildende weisse Phosphor in der festen Phase; hierbei tritt das Sintern auf, bis das Gleichgewicht sich ganz eingestellt hat.

Weshalb diese „perturbation spéciale" bei kleinern Mengen Phosphor zeitlich soviel später eintritt als bei grössern, lässt sich von Lemoines Standpunkt nicht einsehen; er geht darauf denn auch nicht näher ein.

Nomenklatur.

42. Überblickt man den Tatbestand von dem neugewonnenen Standpunkt, so ergibt sich wohl ohne weiteres, dass es zweckmässig erscheint, die Nomenklatur auf dem Gebiete der Phosphormodifikationen einer Revision zu unterziehen. Da der sogenannte „rote" Handelsphosphor eine feste Lösung des weissen in dem metallischen ist, so können wir mit dem Namen weisser Phosphor und metallischer Phosphor vollständig auskommen. Nur diese beiden sind praktisch scharf definiert. Ferner versteht es sich von selbst, dass den bisher ermittelten physikalischen Konstanten des „roten" Phosphors kein Wert beigelegt werden kann, da dieselben sich nicht auf einen einheitlichen Stoff beziehen.

Zusammenfassung.

1. Das Chaos, das in der Literatur über die allotropen Modifikationen des Phosphors herrschte, machte eine Revision des vorliegenden Materials sowie eine solche der Nomenklatur auf diesem Gebiete wünschenswert.

Auch eine Erweiterung des Tatsachenmaterials war erforderlich.

2. Unsere Untersuchungen haben uns zu der Auffassung geführt, dass der Phosphor in zwei allotropen Modifikationen vorkommt, die als dynamisch-allotrop zu betrachten sind. Es sind dies:

a. Der weisse Phosphor, auch gelber Phosphor genannt.

b. Der metallische Phosphor, dem man auch die Namen violetter Phosphor, Hittorfscher Phosphor beigelegt hat.

3. Der sogenannte rote oder amorphe Phosphor (der nicht amorph, sondern kristallinisch ist) ist eine feste Lösung des weissen im metallischen. Die Zusammensetzung dieser Lösung ist eine Temperaturfunktion.

4. Den physikalischen Konstanten des sogenannten roten Phosphors, die man in der Literatur findet, ist keine Bedeutung beizulegen, da man hier nicht einem einheitlichen Stoffe gegenübersteht.

5. Von dem hier entwickelten Standpunkte lassen sich die Erscheinungen, wie sie von Hittorf, Troost und Hautefeuille, Lemoine, Giran u. a., sowie von uns selbst beobachtet wurden, in einfacher Weise erklären.

Utrecht, im September 1908
van 't Hoff-Laboratorium.

Nachschrift.

Als die oben beschriebenen Untersuchungen bereits zum Abschluss gelangt waren, erschien in den „Comptes rendus"[1]) eine Mitteilung von Herrn Pierre Jolibois über die allotropen Modifikationen des Phosphors. Obwohl in derselben einige Versuche beschrieben sind, die sich mit den unserigen decken, möchten wir doch darauf hinweisen, dass die meisten Erklärungen, die übrigens auf nur wenigen, nicht systematisch durchgeführten Beobachtungen fussen, die Sachlage aufs neue in unerwünschter Weise zu komplizieren scheinen. Wenn Herr J. auf Seite 288 loc. cit. sagt: „Au-dessous de 360° la variation de densité due à l'action de la chaleur seule devient insensible," so steht diese Auffassung wohl im Zusammenhang mit dem befolgten Verfahren zur Ermittlung des spez. Gewichtes, worüber Einzelheiten nicht mitgeteilt werden, so dass es nicht möglich ist, die Genauigkeit der mitgeteilten Zahlenwerte zu beurteilen.

Das Gesamtergebnis der genannten Untersuchungen wird mit folgenden Worten gegeben: „En résumé, j'ai montré que le phosphore rouge ordinaire est un état instable quoique défini, que la variété allotropique stable du phosphore, que j'ai décrite sous le nom de phosphore pyromorphique, pouvait être obtenue par l'action de la chaleur seule au-dessous de 360° et en présence d'un catalysateur au-

[1]) Compt. rend. **149**, 287 (1909).

dessus de 250°, que le phosphore pyromorphique est caractérisé par une densité constante de 2·37. Enfin j'ai fondu le phosphore rouge en le chauffant à 725°."

Hierzu möchten wir bemerken, dass nach unsern Versuchen kein Grund vorliegt, um dem von Jolibois in der beschriebenen Weise erhaltenen metallischen Phosphor einen neuen Namen beizulegen. Im Gegenteil, unsere Versuche haben ergeben, dass sich auf diesem Gebiete eine grosse Vereinfachung in der Nomenklatur erzielen lässt.

Was das so schwach dokumentierte Schmelzen des „roten Phosphors" bei 725° betrifft, so sei auf unsere obige Besprechung der Chapmanschen Versuche hingewiesen.

Die soeben erschienene Mitteilung der Herren Stock und Gomolka[1]) unterstützt unsere Auffassungen aufs beste, speziell auch, wo es sich um die Schmelzerscheinungen des metallischen Phosphors handelt. Übrigens ergibt sich aus unsern obigen Darlegungen gleichfalls, dass man sich den metallischen (Hittorfschen) Phosphor in bequemer Weise und in beliebigen Mengen aus gereinigtem „roten" Handelsphosphor darstellen kann.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4510 (1909).

Dezember 1909.

Über die Leitfähigkeit des innern Konus gespaltener Flammen, nebst Bemerkung über die Explosibilität von Gasmischungen.

Von

F. Epstein und P. Krassa.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 8. 09.)

Aus Versuchen über die elektrische Leitfähigkeit der Bunsenflamme hat Tufts[1]) geschlossen, dass die spez. Leitfähigkeit des innern Konus einer gespaltenen Bunsenflamme einen sehr viel höhern Wert besitzt, als das Gas, welches aus dem Innenkegel hervorgeht, und das wir im Anschluss an Haber und Richardt[2]) als Zwischengas bezeichnen, weil es bei der ungespaltenen Flamme den Raum zwischen dem innern und äussern Verbrennungskegel erfüllt. Lacy hat dann nach einer veränderten Methode Werte gesammelt, deren Auffassung, wie in der voranstehenden Abhandlung von F. Haber ausgeführt ist, zu demselben Resultate führt. Dabei blieb die Frage unerledigt, wie rasch der Abfall von dem hohen Leitfähigkeitswerte des Innenkegelgases auf das viel niedrigere Leitvermögen des Zwischengases erfolgt. Nach der Haberschen Vorstellung sollte es sich um ein so rasches Herunterbrechen der Leitfähigkeit handeln, dass man im praktischen Sinne von einer sprunghaften Abnahme reden dürfte.

Es ist offenbar, dass man den Nachweis sprunghafter Veränderung um so sicherer erbringen kann, je ruhiger der Kegel brennt, und je feiner und näher beieinander die Elektroden sind. Wir haben daher unsere Bemühungen zunächst darauf gerichtet, den Konus vollkommen zu beruhigen, und sodann mit sehr feinen, von Elektrodenfall freien Elektroden zu messen, die nur einen sehr kleinen Abstand aufwiesen.

---

[1]) Physical review **21**, 409 (1905); **22**, 793 (1906).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **38**, 5 (1904).

§ 1. Methode der Untersuchung.

Zur Beruhigung der Flamme war zunächst eine gründliche Mischung von Gas und Luft erforderlich. Diese erfolgte in einem ca. 5 m langen und 25 mm weiten vertikalen Messingrohre, auf das als Brenner ein Porzellanrohr von ca. 30 cm Länge aufgesetzt war. Fig. 1 zeigt dieses Porzellanrohr in voller Länge und das obere durch einen übergeschobenen Gummischlauch damit verbundene Ende des Messingrohres. Auf diesem Porzellanrohre war ein weiteres Eisenrohr von 10 cm Länge mit einem Gummistopfen befestigt. Dieses war mit Quecksilber gefüllt, in dem ein engeres an einem horizontalen Arm befestigtes Eisenrohr auf und ab geschoben werden konnte. Diese Verschiebung erfolgte mittels eines Triebes und gestattete grobe und feine Verstellung des Rohres. Ihr Betrag wurde an einer Skala abgelesen. Das engere Eisenrohr trug an seinem obern Ende einen eisernen Kopf, der mit einem Gummiring umgeben wurde.

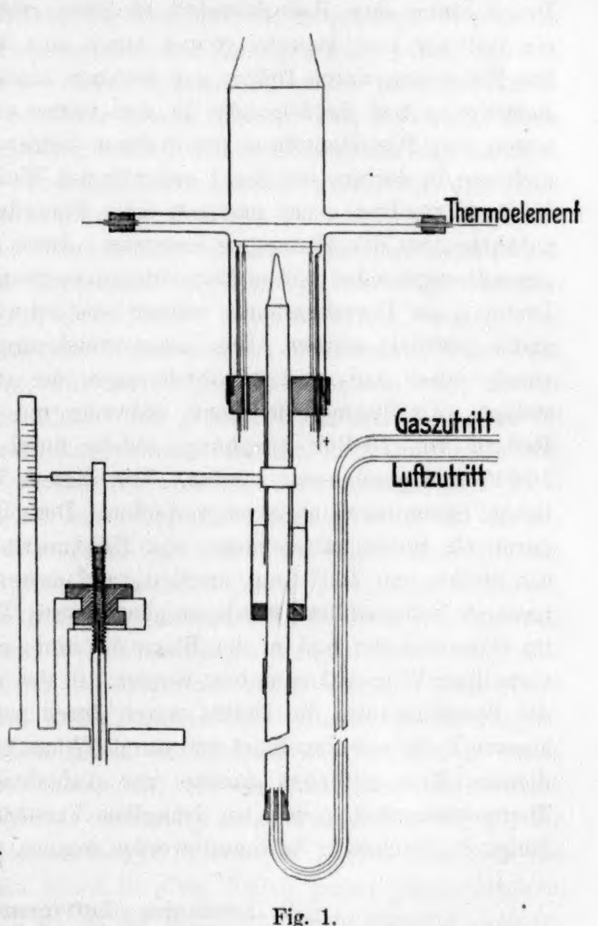


Fig. 1.

Auf diesen Gummiring wurde ein Glaszylinder aufgeschoben und durch einen zweiten unten übergreifenden Gummiring in seiner Stellung fixiert. Auf dem obern Rande des Glaszylinders ruhte der äussere Flammenmantel bei der Flammenspaltung. In das untere Ende des langen Mischrohres wurden Gas und Luft eingespeist. Das Gas, aus der städtischen Leitung entnommen, passierte vorher einen

Druckregulator, ein Strömungsmanometer und einen Feinstellhahn. Die Primärluft wurde nicht von der Flamme selbst angesaugt, sondern aus einer Bombe durch ein Reduzierventil, zwei grössere Glasballons und einen Druckregulator dem Mischrohre zugeführt. Auch der Luftkonsum konnte durch ein Strömungsmanometer gemessen werden. Um den Druck hinter dem Reduzierventil zunächst grob zu regulieren, wurde ein Teil der Luft abgezweigt und durch eine Wassersäule abgeblasen. Die Elektroden waren Drähte aus 0·05 mm starkem Platiniridium. Ihre Befestigung war die folgende: In dem vorher erwähnten eisernen Kopf waren vier Porzellanröhren von 1·3 mm lichter Weite mit Kautschukdichtung in der aus der Fig. 1 ersichtlichen Weise beweglich eingesetzt. In ihnen steckten genau passende dicke Platindrähte, welche die Stromzuführung zu den Elektroden besorgten. Diese waren zwischen je zwei gegenüberstehenden dicken Platindrähten ausgespannt und konnten durch Drehung der Porzellanröhren stärker oder schwächer gespannt und einander genähert werden. Die Lagenveränderung derselben zum Konus wurde durch Auf- und Abwärtsbewegen des eisernen Kopfes bewerkstelligt. Als Stromquelle diente entweder ein Akkumulator oder eine Batterie von 10 Volt Spannung, welche durch einen Widerstand von 10000 Ohm geschlossen wurden. Von diesem Widerstand konnten beliebige Spannungen abgezweigt werden. Der abgezweigte Strom wurde durch ein Spiegelgalvanometer von Hartmann und Braun gemessen, das Ströme von 10^{-9} Amp. anzeigte, und dessen Empfindlichkeit durch passende Nebenschlüsse herabgemindert wurde. Die Richtung des Stromes im Galvanometer und in der Flamme konnte einzeln mit Hilfe zweier vierpoliger Wippen kommutiert werden. In den ersten Versuchen fehlten die Porzellanrohre; die Drähte waren durch zwei seitliche Ansätze des äussern Zylinders eingeführt und durch Federn gespannt gehalten. Später dienten diese seitlichen Ansätze zur Aufnahme eines 0·1 mm dicken Thermoelementes, so dass bei demselben Versuche Temperatur und Leitfähigkeit gleichzeitig bestimmt werden konnte.

§ 2. Leuchtgas—Luftversuche.

Bevor wir unsere Resultate mitteilen, ist es nötig, ein genaues Bild der durch unsere Versuchsanordnung bedingten Verhältnisse zu gewinnen. Unser Reaktionsraum besteht aus einer kegelförmigen Explosionszone mit hoher Ionisation, an welche sich ein durch den äussern Glaszylinder begrenzter, das Zwischengas enthaltender Raum anschliesst, dessen Temperatur nach oben und nach der Zylinderwand zu abklingt. Führen wir nun in diesen Raum die beiden nahe (1—2 mm) benachbarten, horizontal

gespannten und sehr dünnen Drähte von je 55 mm Länge ein, die wir als Elektroden benutzt haben, und legen wir eine Spannung auf dieselben, so werden wir eine Stromlinienverteilung zu gewärtigen haben, die zu verwickelt ist, um eine theoretische Behandlung mit Erfolg zu unternehmen. Infolgedessen haben wir vorgezogen, uns durch den Versuch ein ungefähres Bild von den Verhältnissen zu machen. Wir haben zunächst den ganzen Lampenzylinder mit Leitungswasser gefüllt und den Widerstand zwischen den beiden Platiniridiumdrähten nach der Kohlrauschschen Methode in dieser ganzen Wassermasse bestimmt. Dann haben wir die Elektroden bei gleichbleibendem Abstande in eine Paraffinrinne gebracht, die mit demselben Leitungswasser gefüllt war, und deren Querschnitt so klein gewählt wurde, als es die Unterbringung der Elektroden irgend gestattete. Jetzt fanden wir nach derselben Methode annähernd den doppelten Widerstand, obgleich die im Troge benutzte Länge der Elektroden nur zwei Drittel, nämlich 30 mm, betrug. Bei gleicher Länge würde also der Widerstand der Wassersäule, welche die Drähte gerade umschloss, nur um 33% grösser gewesen sein, als der Widerstand der Wasserfüllung des grossen Zylinders. Offenbar ist der Übergangswiderstand massgeblich. Man ist also zu der Vorstellung berechtigt, dass bei der Verwendung der beschriebenen Elektroden nur die Leitfähigkeit eines Gasraumes ermittelt wird, der als ein gerader Zylinder von elliptischem Querschnitt die Elektrodendrähte eng umgibt. Dabei ist die grosse Achse der Querschnittsellipse horizontal, und mit der die beiden Drähte verbindenden Senkrechten der Richtung nach identisch zu denken. Wegen des Temperaturabfalles von der Achse nach den Wänden hin ist der Widerstand, den wir auf diese Weise zwischen den Elektroden finden, nicht ohne weiteres auf die Längeneinheit umzurechnen. Wir haben die Wirkung der Endteile, in denen die Temperatur sehr weit herabgeht, und der Draht nicht mehr erheblich glüht, dadurch möglichst vollständig ausgeschaltet, dass wir nur die mittelsten 3 cm mit Magnesiumoxyd überzogen. Dabei liess sich die Länge dieses Überzuges nicht in allen Fällen genau gleich machen. Auch innerhalb dieser 3 cm ist die Temperatur nicht konstant, sondern die höchste Temperatur und grösste Leitfähigkeit besteht offenbar in der Mitte. Dass bei gleichförmiger Temperatur der Widerstand der Länge proportional ist, haben wir, obwohl es sich von selbst versteht, noch eigens mittels Leitungswasser als Elektrolyt festgestellt. Aus diesem Sachverhalte lassen sich Folgerungen auf die Bedeutung der Leitfähigkeitswerte ziehen, welche man ermittelt, wenn man die gespannten Drähte langsam in die Flammengase senkt, so dass sie sich der Konus-

spitze mehr und mehr nähern. Solange sie sich hoch über der Konusspitze befinden, glühen sie nur in der Nähe der Zylinderachse und auch dort nur dunkel. Nur bei sehr kleinen Spannungen wird unter diesen Umständen ein Gleichstrom zwischen ihnen verkehren können, ohne dass ein erheblicher Kathodenfall vorhanden ist, auch wenn das Leitvermögen im Gase ausreichen sollte, um einen grössern Strom hindurchzulassen. Mit der Annäherung an die Konusspitze steigt die Temperatur, und die ganze Länge von 3 cm, die mit Magnesiumoxyd überzogen ist, nimmt eine Glut an, welche ohne erheblichen Kathodenfall eine nach ganzen Volt zählende Spannung auf die Drähte zu legen erlaubt. Wir können uns davon überzeugen, indem wir nachsehen, ob das Ohmsche Gesetz bei der Veränderung der Spannung befriedigt bleibt. Dabei wird nur das Leitvermögen eines Gaszylinders gemessen, welcher um die Drähte mit, wie wir bemerkt haben, elliptischem Querschnitte eng herum angeordnet zu denken ist. Senken wir die Drähte so tief, dass ihre Mitte in unmittelbare Nähe der Konusspitze kommt, so wird erst jetzt ein hohes Leitvermögen des Konus sich fühlbar machen, und wenn das spez. Leitvermögen der Gase im Konus von einer höhern Grössenordnung, als über dem Konus ist, so wird der Eindruck eines sprungweisen Wachstums des Leitvermögens entstehen, wenn wir von einer Stelle, die 1 mm oberhalb der Konusspitze ist, mit den Drähten bis zur Berührung mit dem Konus herabgehen. Senken wir dann das Drahtpaar noch weiter, so gelangt ein immer grösserer Teil desselben in das kalte Frischgas. Die beobachtete Leitfähigkeit muss dann aus verschiedenen Gründen kleiner werden. Einmal findet zwischen den kalten Drähten im Frischgas überhaupt kein Stromübergang statt, sodann wird das Stück der Drähte, welches den dünnen Konus durchsetzt, durch die unmittelbar anschliessenden, im kalten Frischgase gelegenen Anteile in seiner Temperatur erheblich erniedrigt. Schliesslich fällt die Temperatur vom Kegelmantel nach dem Gaszylinder rascher ab, so dass das Zwischengas, welches sich dort befindet, schlechteres Leitvermögen und die dort befindlichen Teile der Drähte geringere Fähigkeit aufweisen werden, ohne Kathodenfall Strom durchzuleiten. Von grösstem Einfluss muss bei den Messungen notwendig die Ausdehnung der Oberfläche sein, welche durch den Überzug von Magnesia befähigt ist, den Austritt des negativen Stromes ohne Kathodenfall zu erlauben[1]. Man wird nicht fehl gehen in der Vorstellung, dass, wenn

[1]) Wir stellten diese Decke dadurch her, dass wir eine Paste von Magnesiumoxyd und Wasser auf die Elektrodendrähte aufpinselten, mit einer Flamme glühten und diese Behandlung fünfmal wiederholten. Es ist aber auf diese und wohl auch

diese Fläche auf die Hälfte sinkt, die bei gleicher angelegter Spannung beobachteten Ströme nahezu dieselbe Abnahme zeigen, denn die von Magnesia freien Drahtstellen verhalten sich wegen des Kathodenfalles so, als wenn sie mit einer isolierenden Haut bedeckt wären. Dabei kann es sicherlich nicht auf die grob sichtbare Bedeckung ankommen, sondern nur auf diejenigen Teile der Magnesia, welche sich in innigstem Kontakte mit dem Platin befinden. Nun ist aber direkt mit dem Auge wahrnehmbar, dass sich die Magnesiaüberzüge in der Flamme verändern, wenn schon sie es nicht in so grossem Masse tun, wie Überzüge aus Calciumoxyd. Es wird sich also die durch den innigen Kontakt mit der Magnesia zum Stromaustritt befähigte Fläche beim Gebrauche verkleinern. Die Folge ist, dass die Leitfähigkeit zurückgeht, ohne dass dabei die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes aufhört, denn die Folge ist lediglich, dass eine kleinere Gasschicht leitet. Die folgenden Zahlen, die bei denselben Versuchsbedingungen 10 Minuten nacheinander gemessen wurden, zeigen dies deutlich.

Tabelle 1.

Spannung in Volt:	0·6	1	2	
Höhe über der Konusspitze mm				
+ 10[1])	3·2	5·7	10·5	Amp. . 10^{-7}
+ 5	1·6	2·4	4·9	„ „

Die bei + 5 erhaltenen Zahlen sind 10 Minuten nach den unter + 10 stehenden gemessen und sind, trotzdem die Elektroden in diesem Falle dem Konus genähert waren, sehr viel niedriger als die mit frischer Magnesiadecke erhaltenen.

Den Gang der Leitfähigkeit beim Durchschreiten des Kegels zeigt die folgende Tabelle 2.

Man sieht, dass die Leitfähigkeit beim Berühren des Konus einen plötzlichen Anstieg zeigt, während die Temperatur ziemlich linear ansteigt, wie es von vornherein zu erwarten ist. Um die sprunghafte Änderung der Leitfähigkeit zu zeigen, seien noch folgende drei Versuche angeführt (Tabelle 3).

---

auf jede andere Weise unmöglich, wirklich gleichmässige beständige dünne Decken herzustellen, und ebenso gelingt es nicht, bei zwei verschiedenen Versuchen dieselben Verhältnisse zu treffen.

[1]) + bedeutet bei allen Tabellen: über der Konusspitze, — unter derselben.

Tabelle 2.

Entfernung der Drähte ca. 1 mm. Konushöhe 50—60 mm. Spannung 10 Volt.

Höhe der Drähte in mm	Stromstärke Amp. . 10^{-7}	Temperatur [1])
+ 10	43·7	1490
+ 5	48·6	1505
+ 2	62·2	1535
+ 1	77·0	1550
± 0	255·2	1575
— 3	218·7	
— 5	198·4	
— 10	174·2	
— 20	160·0	
— 35	160·0	
— 50	40·5	

Tabelle 3.

Dimensionen des Brenners innen 25 mm, aussen 55 mm.

Konushöhe 33 mm. Drahtabstand 1 mm.

Spannung:	0·5	1	2 Volt	
Höhe über der Konusspitze				
+ 10	2·4	4·9	8·9	Amp. . 10^{-7}
+ 5	2·8	5·7	11·3	„ „
+ 3	5·7	11·4	22·8	„ „
+ 1	5·7	11·4	23·5	„ „
Konusspitze	26·7 32·4	58·3 64·8	97·2 113·4	„ „
— 10	18·6	36·4	72·9	„ „

Drahtabstand 2 mm.

Spannung:	0·5	1	2 Volt	
Höhe über der Konusspitze				
+ 10	1·6	3·2	6·4	Amp. . 10^{-7}
+ 5	2·4	5·7	12·1	„ „
+ 1	7·3	16·0	32·0	„ „
Konusspitze	24·3	50·2	76·9	„ „
— 10	12·9	26·7	52·6	„ „

[1]) Die Temperaturen sind nach Beendigung der Leitfähigkeitsmessungen gemessen und ohne Strahlungskorrektur angegeben. Die Strahlungskorrektur macht bei dem dünnen Thermoelement sehr wenig aus. Die Lötstelle desselben war mit Sorgfalt auf die Drahtdicke herabgebracht, indem sie glatt geschlagen und dann schmal gearbeitet wurde.

Drahtabstand 2 mm.

Spannung:	0·5	1	2 Volt
Höhe über der Konusspitze			
+ 10	4·9	9·7	20·2 Amp. . 10^{-7}
+ 5	5·7	13·8	25·9 „ „
+ 1	17·8	36·4	72·9 „ „
Konusspitze	32·0	52·6	113·4 „ „
— 10	21·9	40·5	76·9 „ „

Die Vergleichbarkeit der Versuche untereinander ist aus den oben erörterten Gründen nur in beschränktem Masse möglich. Der Gang der Leitfähigkeitswerte bei einem und demselben Versuch aber, der möglichst rasch durchgeführt wurde, ist von der durch Veränderung des Magnesiaüberzuges verursachten Unsicherheit frei. Diese Versuche, Tabelle 3, ergeben somit für 1 mm Drahtabstand mit grosser Schärfe die Tatsache, dass 1 mm über der Konusspitze nur $^1/_3$ bis $^1/_4$ der Leitfähigkeit gefunden wird, die bei Berührung der Drähte mit der Konusspitze sich zeigt. Bei grösserm Drahtabstand wird der Anstieg der Leitfähigkeit erklärlicher Weise etwas flacher. Diese Resultate sind sehr oft erhalten worden; wir verzichten aber auf weitere zahlenmässige Angaben, da neues aus ihnen nicht zu entnehmen ist.

Während unsere bis jetzt besprochenen Versuche im direkten Anschluss an die Ergebnisse von Tufts und Lacy mit einer Flamme ausgeführt wurden, deren Innenkegel, durch starken Primärluftzusatz ausgezeichnet, sich scharf durch sein Leuchtvermögen vom Zwischengase abhob, suchten wir nunmehr Kegel herzustellen, bei denen dies nicht der Fall war. Wir gingen dabei von der Voraussetzung aus, dass Leuchten und Leiten Hand in Hand gehen sollten, und glaubten, durch die angedeutete Veränderung des Konus eine Verminderung seiner spez. Leitfähigkeit und dementsprechend ein Kleinerwerden und endliches Verschwinden des Sprunges erreichen zu können. Die folgenden Versuche sind unter Variation der Zusammensetzung der das Mischrohr durchströmenden Gasgemenge ausgeführt. Mit v ist das Verhältnis von Sauerstoff und Leuchtgas in dem verbrennenden Gasgemenge bezeichnet, wie es sich aus den Angaben der Strömungsmanometer berechnet.

Man erkennt in der Tat, dass mit fallendem Sauerstoffgehalt des verbrennenden Gases der Sprung in der Leitfähigkeit verschwindet. Es liegt vielleicht nahe, das Verschwinden des Sprunges bei geringem Sauerstoffgehalte der Gase auf die damit ver-

Tabelle 4.

Verschwinden des Sprunges bei kleinerwerdendem *v*.

Spannung in Volt	*v*	Höhe in mm über der Konusspitze $+1$	± 0		Aussehen des Konus
4	0·94	12·1	64·8	Amp. 10^{-7}	sehr scharf begrenzt
1	0·76	16	50·2	„ „	scharf begrenzt
2	0·76	32	77·0	„ „	scharf begrenzt
0·6	0·64	8·9	8·9	„ „	sehr unscharf bläulich
1	0·64	14·6	14·6	„ „	sehr unscharf bläulich
2	0·64	25·9	25·9	„ „	sehr unscharf bläulich

bundene Erniedrigung der Temperatur zurückzuführen. Aus der genau bekannten Zusammensetzung unseres Leuchtgases konnte nun der Sauerstoffbedarf für vollständige Verbrennung und die Verbrennungswärme berechnet werden. Da anderseits bei unvollständiger Verbrennung CO und H_2 in einem Mengenverhältnis auftreten, das durch das Wassergasgleichgewicht geregelt wird, so lässt sich die jedem O_2-Primärgehalte entsprechende Temperatur dadurch finden, dass man die aus 1 Volumen Leuchtgas bei vollständiger Verbrennung entstehenden Volumina CO_2 und H_2O durch Entziehung entsprechender Sauerstoffmengen in Gleich-

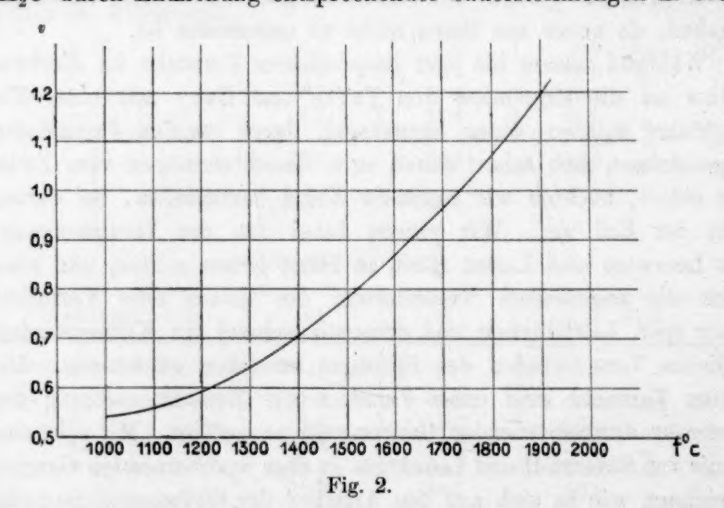


Fig. 2.

gewichtsgemische von H_2O, CO_2, CO und H_2 umwandelt und die Temperatur entsprechend herabsetzt. Der Umstand, dass die Wärmetönung der Wasserdampf- und der Kohlensäurespaltung nicht sehr verschieden ist, bedingt, dass schon eine angenäherte Kenntnis der Lage des Wassergasgleichgewichtes zur Ermittlung der Werte ausreicht, die in Fig. 2 darge-

stellt sind. Es würde also einem Verhältnis $v = 0{\cdot}64$, bei welchem ein Sprung kaum mehr erhalten wird, eine Temperatur von 1300° C. entsprechen, während für $v = 0{\cdot}9$ sich t zu 1650° ergibt. Es ist indessen sehr gut möglich, auch bei niedrigerer Temperatur noch eine bei weitem höhere Leitfähigkeit des stark leuchtenden Gebietes gegen das fast lichtlose Zwischengas zu erhalten. Um dies zu zeigen, haben wir den Innenkegel der Flamme durch Kohlensäurezusatz zu den verbrennenden Gasen gekühlt. Indem wir durch sehr grossen Zusatz von Kohlensäure bis zu einer Temperatur von ca. 1200° C. herabgingen, haben auch wir bei diesen Flammen ein ziemlich starkes Anwachsen der Leitfähigkeit bei der Veränderung des Elektrodenabstandes vom Kegel konstatieren können.

Tabelle 5.

Versuche unter Zusatz von Kohlensäure.

Höhe über der Konusspitze in mm	Spannung: 2 Volt Versuch 1	Versuch 2
+ 10		2 Amp. 10^{-7}
+ 2	9	8 „
+ 1	15	11 „
± 0	22	19 „
− 5	17	
− 10		19 „

Temperatur in der Konusspitze ca. 1200°.

Allerdings ist bei diesen Versuchen der Übergang von dem grossen Leitvermögen des Konus zu dem kleinen des Zwischengases nicht sehr schroff; auch in der Stellung + 2 mm ist der kleine Zwischengaswert noch nicht erreicht. Aber dieser Umstand bestätigt nur die zuvor entwickelten Vorstellungen. Denn der Zusatz von Kohlensäure in sehr erheblicher Menge, wie er bei diesen Versuchen stattfindet, ruft eine bemerkenswerte Änderung der Flamme hervor. Während wir bei der Leuchtgasflamme ohne Kohlensäurezusatz, sofern der Primärluftzusatz ausreicht, um einen scharf ausgeprägten Innenkegel zu erzeugen, stets bei Benutzung des Flammenspalters eine scharfe Lichtverschiedenheit zwischen dem Innenkegel und dem ihm entsteigenden Gase finden, wird bei starkem Kohlensäurezusatz ein anderes Bild beobachtet. Der Innenkegel wird scheinbar dicker, indem die daraus entsteigenden Gase noch 1 bis 2 mm über der Spitze ein Leuchtvermögen aufweisen, welches weit grösser ist, als sonst bei Zwischengasen beobachtet wird. Der Zusammenhang von Leuchten und Leiten, der sich bei Weglassung des Kohlensäurezusatzes in der Tatsache spiegelt, dass mit dem sprungweisen Aufhören des Leuchtens auch eine sprungweise Abnahme des Leitens ein-

hergeht, findet also hier seinen Ausdruck in der Tatsache, dass wir in der mit hohem Kohlensäurezusatz brennenden Flamme nicht nur in der schmalen Randschicht zwischen Frischgas und Zwischengas, sondern auch in der 1 bis 2 mm von der Frischgasgrenze entfernten noch leuchtenden Schicht ein bemerkenswertes Leitvermögen konstatieren[1]).

§ 3. Versuche mit der Kohlenoxydluftflamme.

Die Vorstellung, dass ein hohes Leuchtvermögen des Konus eine starke Erhöhung seiner spez. Leitfähigkeit zur Folge hat, die sich bei den zuletzt mitgeteilten Versuchen wieder bewahrheitete, führte uns nunmehr dazu, die gespaltene Kohlenoxydluftflamme zu untersuchen. Bekanntlich zeigt der Konus dieser Flamme nur ein schwaches bläuliches Leuchten. Es war daher höchstens ein schwacher Sprung zu erwarten. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie in den frühern Versuchen, nur trat an die Stelle der Leuchtgasleitung eine Bombe, in der komprimiertes Kohlenoxyd enthalten war. Zur Entfernung des in der Bombe im Laufe der Zeit gebildeten Eisencarbonyles[2]) passierte das Kohlenoxyd ein stark erhitztes Kupferrohr und danach ein Watterohr.

Tabelle 6.

Versuche mit Kohlenoxyd.

Spannung in Volt	Höhe über der Konusspitze in mm			
	+10	+2	±0	
1	10·5	16	22·7	Amp. 10^{-7}
0·2	1	3·2	3·2	„

Temperatur in der Konusspitze ca. 1200° C.

Es zeigt sich aus den Versuchen, dass bei dieser Flamme der Sprung jedenfalls nur gering ist. Die absolute Grösse der Leitfähigkeit ist von derselben Grössenordnung, wie die der Leuchtgasluftflamme.

Wir halten nach diesem Ergebnis die Vermutung für begründet, dass der Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit des Wassergasprozesses und den Erscheinungen des Leuchtens und Leitens, den Haber[3]) für die Vorgänge in Flammen mit stark ausgebildetem Innenkegel erläutert hat, auch für Flammen mit unvollkommen ausgebildetem Innenkegel mit entsprechender Veränderung zutreffen wird. Wir erwarten, dass die Gleichgewichtseinstellung, die bei stark aus-

---

[1]) Über den Einfluss von Kohlensäure auf die Leitfähigkeit vgl. Massoulier, Compt. rend. **140**, 647, 1023 (1905), der mit blanken Drähten in der Ätherflamme gemessen hat.

[2]) Vgl. Haber und Hodsman, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 343 (1909).

[3]) Z. f. Elektroch. **14**, 571 (1908).

gebildetem Innenkegel innerhalb der Verbrennungsschicht so ausserordentlich beschleunigt ist, bei schwach ausgebildetem Innenkegel diese eigentümliche, von Haber, Richardt und Allner[1]) beschriebene Beschleunigung nicht oder jedenfalls nicht in dem Masse aufweisen wird, und wir sehen eine Bestätigung dafür in dem Umstande, dass die kalten Leuchtgasflammen der genannten Forscher, von denen sie ausdrücklich den ausgeprägten Innenkegel angeben, die Beschleunigung zeigten, während die Kohlenoxydwasserstoffflamme, welche das Aussehen einer gewöhnlichen Wasserstofflamme hatte und also einen sehr schwach leuchtenden Kegel aufwies, keine Einstellung des Wassergasgleichgewichtes ergeben hat.

§ 4. **Steigerung der Explosibilität von Gemischen durch Zusatz inerter Gase.**

Bei den Versuchen, die wir mit Kohlensäurezusatz ausführten, haben wir die Beobachtung gemacht, dass der Zusatz von Kohlensäure bei sonst ungeänderten Verhältnissen ein Zurückschlagen des Konus verursachte. Lässt man Luft und Gasmenge konstant und setzt sukzessive Kohlensäure zu, so erhöht man einerseits die Strömungsgeschwindigkeit, anderseits vermindert man durch Hinzufügen eines inerten Gases nach allen bisherigen Anschauungen die Explosibilität des Gasgemenges. Beide Umstände müssten bedingen, dass der Konus der gespaltenen Flamme sich von seiner Ansatzstelle abhebt und zum obern Rand des Zylinders hochsteigt, wo er sich mit dem äussern Flammenmantel zum ungespaltenen Kegel vereinigen sollte. Das Gegenteil ist aber der Fall; man kann sogar eine ungespaltene auf dem äussern Glaszylinder der brennenden Leuchtgasluftflamme bei konstant gehaltener Zufuhr von Luft- und Leuchtgas durch Beimischung von Kohlensäure zum Gasstrom spalten. Der Innenkegel steigt dabei hinab und setzt sich auf das innere Brennerrohr auf. Diese merkwürdige Steigerung der Explosibilität durch Kohlensäurezusatz, die allen Erwartungen widerspricht, ist vielleicht darum bisher übersehen worden, weil man beim gewöhnlichen Bunsenbrenner, bei welchem die Luft angesaugt wird, die Kohlensäure nicht zusetzen kann, ohne das angesaugte Luftquantum zu ändern. Unser Brenner mit zwangsweiser Luft- und Leuchtgaszuführung macht das Phänomen besonders leicht zugänglich. Noch bequemer ist es zu erhalten bei der Ätherluftflamme, auf die wir durch die bereits erwähnten Untersuchungen Massouliers aufmerksam wurden. Wir stellten die

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **38**, 5 (1904); W. Allner, Dissertation Karlsruhe 1905.

Ätherluftflamme mit den im § 1 beschriebenen 5 m langen Brenner dadurch her, dass wir einen Teil der Luft durch eine Waschflasche hindurchschickten und auf diese Weise mit Ätherdampf sättigten. Wir konnten dann die ungespaltene, sogar etwas leuchtende Ätherflamme durch Kohlensäurezusatz bei genauer Konstanz der andern Verhältnisse entleuchten und spalten.

Herr Prof. Haber hat uns auf eine neue Betrachtungsweise der Versuche von Eitner[1]) über Explosionsgrenzen hingewiesen, welche dieses Verhalten bis zu einem gewissen Grade voraussehen lässt.

Eitner hat in Gemeinschaft mit mehrern Mitarbeitern mit besonderer Sorgfalt die Explosionsgrenzen zahlreicher Gase untersucht. In seiner Darstellung wird die Veränderung der Explosionsgrenze durch den Zusatz von Kohlensäure oder Wasserdampf in der Weise zum Ausdruck gebracht, dass jeweils die Veränderung der prozentischen Zusammensetzung des aus brennbarem Gase, Sauerstoff, bzw. Luft und indifferentem Gase bestehenden Gemisches mitgeteilt wird, welches sich gerade an der untern, bzw. gerade an der obern Explosionsgrenze befindet. Infolge dieser Darstellung treten die hier in Betracht kommenden Verhältnisse nicht hervor. Eine andere Gruppierung der Eitnerschen Zahlen lässt die an den Explosionsgrenzen stehenden Verhältnisse in einem ganz neuen Lichte erscheinen. Wir wählen zunächst die Eitnerschen Angaben über das Kohlenoxyd, welches mit Luft, bzw. Sauerstoff mit oder ohne Kohlensäurezusatz zur Explosion gebracht wird. Eitner hat über diesen Fall, welcher sich dadurch auszeichnet, dass unvollständige Verbrennung mit Erzeugung neuer Produkte nicht in Frage kommen kann, folgende Versuche mitgeteilt.

Eitners Tabelle 14a. S. 54.

Explosionen unter Verwendung einer Luft, in welcher der Sauerstoff schrittweise durch Kohlensäure ersetzt wird, bis zum Aufhören der Explosion.

Nummer des Versuches	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff
4	75·1	5·2	0·0	19·7
9	48·1	5·5	5·5	40·9
10	28·4	6·4	8·6	56·6
13	20·3	6·4	10·3	63·0
5	16·5	17·5	0·0	66·0
6	17·4	8·7	8·7	65·2
7	18·5	7·3	9·8	64·4
14	19·4	6·4	10·5	63·7

[1]) Untersuchungen über die Explosionsgrenzen brennbarer Gase und Dämpfe, Habilitationsschrift, München 1902.

Eitners Tabelle 20a. S. 65.

Explosionen unter Verwendung einer Luft, welcher Kohlensäure schrittweise zugemischt wird, bis zum Aufhören der Explosion.

Nummer des Versuches	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
4	75·1	5·2	0·0	19·7
11	33·8	7·0	33·1	26·1
12	26·8	7·4	38·1	27·7
5	15·5	17·5	0·0	66·0
8	22·6	8·1	38·7	30·6
12	26·8	7·4	38·1	27·7

Eitners Tabelle 37. S. 89.

Versuche mit Kohlenoxydknallgas.

	Knallgas	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
1	23·6	76·4		
2	25·8		74·2	
3	35·6			64·4

Die Gesamtheit dieser Versuche ordnen wir in eine einzige Tabelle, indem wir überall das Kohlenoxyd mit dem Sauerstoff gemäss dem stöchiometrischen Verhältnis 2 : 1 zu Knallgas zusammenfassen. Den verbleibenden Rest, welcher entweder aus Kohlenoxyd oder Sauerstoff mit Beimengung von mehr oder weniger Kohlensäure und Stickstoff besteht, geben wir berechnet auf 1 ccm Kohlenoxydknallgas an.

Tabelle 7.

Versuchsnummer	Knallgas	CO	O_2	CO_2	N_2	Summe der Zusätze
1	1	—	3·27	—	—	3·27
2	1	—	—	—	2·907	2·907
3	1	—	—	1·835	—	1·835
4	1	4·15	—	—	1·263	5·413
5	1	—	0·374	—	2·67	3·044
6	1	—	—	0·333	2·50	2·833
7	1	0·178	—	0·448	2·94	3·566
8	1	0·263	—	1·59	1·26	3·113
9	1	2·25	—	0·333	2·48	5·063
10	1	0·813	—	0·448	2·95	4·211
11	1	0·943	—	1·575	1·242	3·760
12	1	0·941	—	1·716	1·247	3·504
13	1	0·391	—	0·537	3·281	4·209
14	1	0·344	—	0·547	3·32	4·211

Diese Tabelle gibt die Zusammensetzung der Gasgemische an, die sämtlich an der Explosionsgrenze stehen und deshalb Grenzgemische heissen mögen. Sie zeigt, welche Zusätze von Sauerstoff, Kohlensäure und Stickstoff das Kohlenoxydknallgas eben gerade ertragen kann, ohne

seine Explosibilität einzubüssen. Die Summe der Zusätze ist jeweils in der letzten Spalte angegeben. Aus diesem Zusammenhange ersieht man zunächst, wie ausserordentlich verschieden der hindernde Einfluss ist, den die verschiedenen Gase auf den Explosionsbereich ausüben. Noch deutlicher wird dies, indem wir eine weitere Berechnung ausführen. Wir erkennen nämlich aus Versuch 1—3, dass ein Teil Kohlenoxydknallgas seine Explosibilität verliert durch den Zusatz von 3·27 Teilen Sauerstoff oder von 2·907 Teilen Stickstoff oder von 1·835 Teilen Kohlensäure. Der entsprechende Kohlenoxydversuch fehlt, doch kann man sich für die weitere Rechnung des Versuches 4 der Tabelle bedienen, aus welchem man lernt, dass auf 1 Teil Knallgas neben 1·236 Teilen Stickstoff 4·15 Teile Kohlenoxyd erforderlich sind, um uns an die Explosionsgrenze zu bringen. Nun können wir offenbar jedes der in unserer Tabelle enthaltenen komplizierten Gemische auseinanderlegen in Teilgemische aus Knallgas + Kohlenoxyd, Knallgas + Stickstoff, Knallgas + Kohlensäure und Knallgas + Sauerstoff. Indem wir diese Zerlegung ausführen, finden wir, dass wir ein explosives Gemenge in lauter unexplosible Teilgemenge zerlegen können, oder umgekehrt, dass wir aus lauter sicher nicht explosiblen Gasmischungen ein explosibles Gemisch durch Zusammenfügung erhalten. Dieser Befund steht in interessantem Gegensatz zu dem Satze von Le Chatelier für die untere Grenze explosibler Gemische. Nach Le Chatelier ist nämlich die untere Explosionsgrenze eine additive Funktion, so dass wir z. B. die untere Explosionsgrenze einer Kohlenoxyd-Wasserstoffmischung finden können, indem wir das Mittel aus der untern Explosionsgrenze des Kohlenoxydes und Wasserstoffes bilden. Der Le Chateliersche Satz bezieht sich ausdrücklich nur auf die untere Grenze und die Abweichung davon, die wir bei der Durchrechnung der Eitnerschen Versuche nach der angegebenen Weise finden, ist in der Tat so klein, dass die Deutung durch Versuchsfehler nicht ausgeschlossen ist, obgleich die Abweichung überraschenderweise stets in demselben Sinne gelegen ist. Hinsichtlich der obern Explosionsgrenze aber liegen die Verhältnisse vollständig anders. Um dies recht anschaulich zu machen, wollen wir voraussetzen, dass das additive Verhalten der Grenzgemische, welches Le Chatelier für die untere Grenze angegeben hat, durchwegs bestände, und eine Tabelle zusammenstellen, in der wir unter den Rubriken Kohlenoxyd, Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff nicht diese Gase selbst, sondern die Kohlenoxydknallgasmengen eintragen, welche bei additivem Verhalten der Grenzgemische erforderlich wären, um eben noch Explosionsfähigkeit hervorzurufen. Die Berechnung ist ausgeführt

mit den Daten der Tabelle 7, und man erkennt, welcher Versuch der Tabelle 7 in der Tabelle 8 gemeint ist, daran, dass stets die Nummer der Tabelle 7 in der ersten Spalte der Tabelle 8 genannt ist.

Tabelle 8.

Versuchs-nummer	Kohlenoxyd	Kohlensäure	Sauerstoff	N_2	Summe
4	0·566	—	—	0·434	1·00
5	—	—	0·114	0·919	1·033
6	—	0·1815	—	0·860	1·0415
7	0·024	0·244	—	1·012	1·280
8	0·036	0·0866	—	0·433	1·335
9	0·307	0·182	—	0·853	1·342
10	0·111	0·244	—	1·012	1·367
11	0·129	0·859	—	0·427	1·415
12	0·074	0·936	—	0·492	1·449
13	0·053	0·293	-	1·128	1·474
14	0·047	0·298	—	1·142	1·487

Wie bei der Rechnung vorgegangen ist, zeigt das folgende Beispiel:

Versuch 6 lehrt, dass auf 1 Knallgas 0·333 Kohlensäure und 2·50 Stickstoff zugefügt werden können, um das Gemisch an die Explosionsgrenze zu bringen. Aus Versuch 2 und 3 Tabelle 7 folgt, dass für 2·907 Teile Stickstoff, resp. 1·835 Teile Kohlensäure 1 Teil Knallgas zur Explosion genügt. Daher genügen für 2·50 Teile Stickstoff $\frac{2{\cdot}50}{2{\cdot}907} = 0{\cdot}860$ Teile Knallgas und für 0·333 Teile Kohlensäure $\frac{0{\cdot}333}{1{\cdot}835} = 0{\cdot}1815$ Teile Knallgas. Die Summe ergibt mithin 1·0415 Teile Knallgas.

Wir sehen also, dass bei additivem Verhalten der Grenzgemische die in der letzten Spalte der Tabelle 2 berechneten Knallgasvolumina erforderlich sein sollten, während alle Gemenge in Wahrheit mit der Knallgasmenge 1 explodieren. Wir sehen weiter, dass der einzige an der untern Grenze (d. h. bei Sauerstoffüberschuss) ausgeführte Versuch, der dem Le Chatelierschen Satz vom additiven Verhalten genügen sollte, mit 1·033 in der Tat nur eine kleine Abweichung verrät. An der obern Explosionsgrenze gehen die Werte aber bis zu 1·48 und ergeben damit ein ausserordentlich verschiedenes Bild. Die Folge davon ist, das wir, wie schon vorher betont wurde, imstande sind, ein nach Eitner sicher explosives Gemenge in mehrere sicher unexplosible Gemenge zu zerlegen, durch deren Zusammenmischen das explosible Ge-

menge entsteht. Wir wollen dies an dem Versuch 14 der Tabelle 7 demonstrieren. Aus dem dortigen Versuchsgemische denken wir uns allen Kohlenoxydüberschuss in Form einer unexplosiblen Mischung entfernt. Zu diesem Zwecke erinnern wir uns, dass nach Eitner das Gemisch aus 1 Teil Knallgas, 4·15 Kohlenoxyd und 1·263 Stickstoff (Versuch 4, Tabelle 7) gerade explosibel ist. Es ist daher das Gemisch aus 1 Teil Knallgas, 4·54 Teilen Kohlenoxyd und 1·263 Teilen Stickstoff bereits sicher unexplosiv. In Form dieses Gemisches entfernen wir das überschüssige Kohlenoxyd aus dem Gemische des Versuches 14, indem wir:

0·0758 Knallgas, 0·344 Kohlenoxyd, 0·0957 Stickstoff

daraus entfernen. Der Rest:

0·9242 Knallgas, 0·547 Kohlensäure, 3·2243 Stickstoff

ist zerlegbar in das unexplosible Gemenge:

0·9242 Knallgas + 2·7723 Stickstoff

und in das Gemenge:

0·547 Kohlensäure + 0·442 Stickstoff.

Wir haben also ein sicher explosives Gemenge von:

Knallgas	CO	CO_2	N_2
1	0·344	0·547	3·31

zerlegt in die drei sicher unexplosiblen Gase:

Knallgas	CO	CO_2	N_2
0·0758	0·344	—	0·0957
0·9242	—	—	2·7723
—	—	0·547	0·442

so dass wir sehen, dass wir mehrere einzeln unexplosible Knallgasmischungen durch Zufügen von Kohlensäure und Stickstoff und Mischung zur Explosion bringen können.

Dies ist die eine Seite der Sache. Noch überraschender ist das Resultat, wenn wir andere Gasmischungen ins Auge fassen. Wenden wir uns nämlich zu den Versuchen, die Eitner mit Leuchtgas ausgeführt hat, so finden wir für die Explosionsgrenzen folgende Angaben:

Eitners Tabelle 17a.

Leuchtgas	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff
19·1	17·0	0·0	63·9
15·3	13·3	4·5	66·9
12·2	11·8	6·7	69·3

Die Umrechnung dieser Angaben auf Knallgas mag hier einem Bedenken begegnen, da der Sauerstoffbedarf ein und desselben Leuchtgasquantums an der obern Explosionsgrenze nicht notwendig eine feste Grösse sein muss, doch kann die Verbrennung, zu deren vollständigem Ablauf der Sauerstoff nicht ausreicht, in den verschiedenen Fällen mehr oder weniger weit gehen. Aber das uns interessierende Resultat tritt bereits klar in die Erscheinung, wenn wir die Eitnerschen Zahlen, statt sie auf 100 Teile Gemisch zu berechnen, vielmehr auf 100 Teile Leuchtgas berechnet angeben. Die drei oben genannten Eitnerschen Grenzgemische haben in dieser Berechnung folgende Zusammensetzung:

Leuchtgas	Sauerstoff	Kohlensäure	Stickstoff
100	89·0	0·0	334·5
100	86·9	29·4	437·0
100	96·8	54·9	568·0

Man sieht also aus dem Vergleich der ersten und der zweiten Zahlenreihe, dass man dasselbe Leuchtgasvolumen mit weniger Sauerstoff zur Explosion bringen kann, nachdem man die indifferenten Gase Kohlensäure und Stickstoff in ansehnlicher Menge hinzugefügt hat. Am klarsten wird die Vergleichung, wenn wir sie folgendermassen ausführen. Nach dem Ergebnis des ersten Versuches von Eitner werden 100 Teile Leuchtgas nicht explodieren, wenn ihnen 86·9 Teile Sauerstoff und $86{\cdot}9\ \frac{79{\cdot}1}{20{\cdot}9} = 328{\cdot}8$ Teile Stickstoff, also 415·7 Teile Luft beigemengt sind. Sie explodieren erst, wenn der Sauerstoff auf 89·0 der Teile Stickstoff auf 334·5 Teile, die Luft also auf 423·5 Teile vermehrt wird. Statt durch solche Vermehrung des Sauerstoffes und Stickstoffes kann man aber die Explosion nach Versuch 2 auch hervorrufen, indem man den Sauerstoff mit 86·9 Teilen konstant lässt und 29·4 Teile Kohlensäure nebst 108·2 Teilen Stickstoff zugibt. Hier sehen wir direkt jene Steigerung der Explosibilität durch Kohlensäure, welche bei unsern eigenen, zuvor geschilderten Versuchen hervorgetreten ist.

Die Eitnersche Untersuchung, welche unter andern Gesichtspunkten angestellt ist, enthält nicht diejenigen Daten, welche erforderlich wären, um den ganzen Sachverhalt aufzuklären, aber jedenfalls geht aus den mitgeteilten Beispielen hervor, dass die Explosibilität der Gemische keine additive Funktion ist, und der aus unsern Experimenten mit der Flamme nachgewiesene Umstand, dass durch Kohlensäurezusatz die Explosibilität unter Umständen nicht vermindert, sondern vermehrt wird,

findet, wie man sieht, in den Beobachtungen Eitners, wenn dieselben in entsprechender Weise berechnet werden, eine Stütze. Wie schon zuvor betont wurde, ergibt auch unsere Art der Berechnung für die untere Explosionsgrenze wenigstens annähernd den Le Chatelierschen Satz, obwohl, wie nochmals betont sei, bei allen Eitnerschen Versuchen sich eine kleine einseitige Abweichung zeigt. Die obere Grenze aber ist, wie aus dem Vorangehenden hervorgeht, sicherlich keine additive Funktion der Gaszusammensetzung.

Die vorstehende Untersuchung wurde auf Anregung von Herrn Professor F. Haber ausgeführt, dem wir auch an dieser Stelle unsern besten Dank für seine wertvolle Unterstützung sagen möchten.

Über die Löslichkeit von Gasen in konzentrierter Schwefelsäure und in Mischungen von Schwefelsäure und Wasser.

Von

Christian Bohr.

(Aus dem physiologischen Laboratorium der Universität Kopenhagen.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 24. 9. 09.)

Während die Gasabsorption in verdünnter Schwefelsäure mit einem Gehalt von ca. 21% H_2SO_4 von Geffcken[1]) gemessen worden ist, liegen meines Wissens keine Bestimmungen der Löslichkeit der Gase in konzentrierter Schwefelsäure vor; derartige Bestimmungen sind indes — von dem theoretischen Interesse abgesehen, das sie darbieten möchten — nicht ohne Bedeutung für gewisse Seiten der Technik der Gasanalyse, insofern die konzentrierte Schwefelsäure nicht selten als Mittel teils zum Austrocknen, teils zum Absperren von Gasen zur Anwendung kommt. Ich habe deshalb die unten mitgeteilten Messungen der Löslichkeit der Kohlensäure, des Sauerstoffes und des Stickstoffes in konzentrierter Schwefelsäure unternommen.

Die Bestimmungen wurden an ca. 100 ccm Schwefelsäure mittels des früher von mir angegebenen Absorptiometers ausgeführt, bei welchem die vor der Messung der Absorption evakuierte Flüssigkeit nur mit Glas in Berührung kommt. Der Apparat, der Bestimmungen bei verschiedenen Drucken gestattet, hat mehrfache Verbesserungen, jedoch ohne prinzipielle Abänderungen, erfahren, so dass ich mit Bezug auf dessen Einrichtung und Anwendung auf die bereits vorliegenden Mitteilungen verweisen kann[2]).

Die angewandte Schwefelsäure war 35·8-norm. $\left(\frac{H_2SO_4}{2}\right)$ oder ca. 96%. Für die Absorptionskoeffizienten fand ich die unten angeführten Werte, indem hier, wie überall im folgenden, P den Absorptionsdruck,

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 257 (1904).

[2]) Bohr, Sauerstoffaufnahme des Blutfarbstoffes. Kopenhagen 1895. Jolin, Archiv f. (Anat. u.) Physiologie, 1889, 265.

t die Temperatur in Celsiusgraden und A den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten (α), mit 100 multipliziert, bezeichnet.

Für Kohlensäure bei 20·2° $P = 174·9$, $A = 92·98$; $P = 130·5$, $A = 92·27$.

Für Sauerstoff bei 21·0° $P = 236·7$, $A = 2·756$; $P = 85·6$, $A = 2·739$.

Für Stickstoff bei 21·2° $P = 242·1$, $A = 1·289$; $P = 87·8$, $A = 1·294$.

Die Mittelzahlen für A finden sich in untenstehender Tabelle angeführt, wo zugleich die Werte für Wasser angegeben sind (in betreff der Kohlensäure nach Bohr und Bock, in betreff des Sauerstoffes und des Stickstoffes die Mittel der Bestimmungen von Winkler und von Bohr und Bock[1]).

Gas	t°	A Schwefelsäure	A Wasser
CO_2	20·2	92·6	87·3
O_2	21·0	2·748	3·079
N_2	21·2	1·292	1·560

Die konzentrierte Schwefelsäure (96%) nimmt also eine annähernd ebenso grosse Menge der untersuchten Gase auf wie das Wasser; die Menge der Kohlensäure ist etwas grösser, die des Sauerstoffes und des Stickstoffes etwas geringer. Das Verhältnis zwischen dem Absorptionskoeffizienten des Sauerstoffes und dem des Stickstoffes, das für Wasser 1·97 beträgt, stellt sich mit Bezug auf Schwefelsäure ein wenig höher, nämlich auf 2·13.

Die Schwefelsäure eignet sich deshalb, von ihrer grössern Viskosität abgesehen, nicht besser als das Wasser zum Absperren dieser Gase, und wo sie als Trockenmittel in Luftpumpen angewandt wird — was zuweilen, beim Auspumpen einer grössern Reihe von Flüssigkeiten, bequem ist —, sollte man sie nach dem Auffüllen während Schüttelns auspumpen, wie es gewöhnlich mit gashaltigen Flüssigkeiten geschieht.

Es erhebt sich darauf die Frage, wie sich verschiedene Mischungen von Wasser und Schwefelsäure hinsichtlich der Gasabsorption verhalten. Für Konzentrationen bis 5-norm. fand Geffcken[2]) eine nicht unbeträchtliche Abnahme der Absorption; da konzentrierte Schwefelsäure (35·8-norm.) fast ebenso viel wie Wasser aufnimmt, muss es bei einer dazwischen liegenden Konzentration ein Minimum der Absorption geben.

[1]) Vgl. Landolt-Börnstein, Tabellen 1905, S. 599 u. f.

[2]) A. a. O.

Um die Grösse und Lage dieses Minimums zu bestimmen, führte ich eine Reihe Bestimmungen der Löslichkeit des Stickstoffes und des Sauerstoffes in Schwefelsäure verschiedener Konzentration aus. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass man den die Flüssigkeit enthaltenden Kolben im Wasserbade von konstanter Temperatur schüttelte, während durch den Kolben atmosphärische Luft hinübergesaugt wurde, die vorher eine im Bade angebrachte, Schwefelsäure von derselben Konzentration wie die zum Versuch benutzte enthaltende Waschflasche passierte. Nach Sättigung wurden ca. 100 ccm Flüssigkeit ausgepumpt, worauf die angesammelten Gase zur Analyse gelangten. Zur Berechnung der Absorptionsdrucke dienten Regnaults Tabellen über die Wasserdampfspannung in Säuremischungen von verschiedener Konzentration.

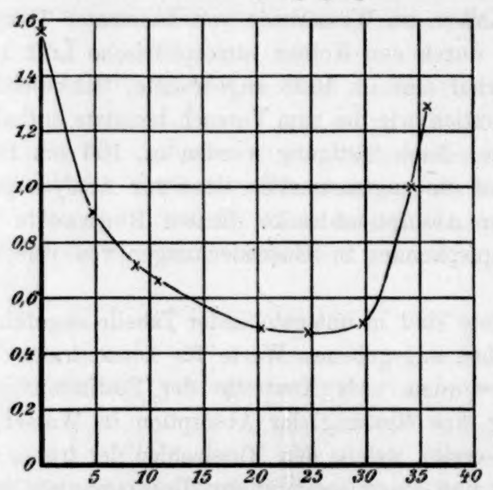
Die Resultate sind in untenstehender Tabelle angeführt, in welcher zugleich die oben angegebenen Werte für konzentrierte Schwefelsäure mitgenommen wurden. Als Kontrolle der Bestimmungen unternahm ich gleichzeitig eine Messung der Absorption in Wasser, die, wie zu ersehen, Werte ergibt, welche den Mittelzahlen der früher von Winkler und von Bohr und Bock ausgeführten Bestimmungen fast völlig entsprechen. Bei 4·9-Normalität wurde, wie es aus der Tabelle hervorgeht, für den Sauerstoff bei 20·9° $A = 1{\cdot}95$ gefunden. Für dieselbe Normalität hat Geffcken Bestimmungen der Löslichkeit des Sauerstoffes bei 15 und 25°; in den Absorptionskoeffizienten umgerechnet und mittels einer früher angegebenen empirischen Formel[1]) für 20·9° interpoliert, ergibt dies nach Geffcken: $A = 1{\cdot}89$, einen Wert also, der um ca. 3% niedriger als der von mir gefundene ist, was unter Berücksichtigung des nicht unerheblichen interpolierten Temperaturintervalles als eine hinlängliche Übereinstimmung betrachtet werden kann.

Tabelle über die Absorption von Stickstoff und Sauerstoff in Schwefelsäure von verschiedener Konzentration.

Normalität	t	N_2 A	O_2 A	$\frac{A \cdot O_2}{A \cdot N_2}$
0	20·9	1·56	3·10	1·98
4·9	20·9	0·91	1·95	2·14
8·9	20·9	0·72	1·55	2·15
10·7	21·2	0·66	1·43	2·17
20·3	21·1	0·49	1·19	2·43
24·8	21·5	0·48	1·03	2·15
29·6	20·8	0·51	1·17	2·30
34·3	20·9	1·00	2·01	2·01
35·8	21·1	1·29	2·75	2·13

[1]) Bohr, Ann. d. Phys. [3] 62, 644 (1897).

Um die Übersicht zu erleichtern, sind die Werte für den Stickstoff, die wegen des höhern Partialdruckes dieses Gases während der Absorption für genauer zu halten sind als die Werte des Sauerstoffes, in der nebenstehenden Kurvenzeichnung graphisch wiedergegeben.



Absorption von Stickstoff in Schwefelsäure verschiedener Normalität. Die Abszissen sind die Normalitäten, die Ordinaten die Absorptionskoeffizienten für 100 ccm Flüssigkeit.

Wie man sieht, zeigt die Kurve ein Minimum bei einer Normalität von ca. 25. Dieses Minimum trifft fast ganz mit dem Maximum der Kontraktion bei der Mischung von Schwefelsäure und Wasser zusammen [Kontraktion in Zentimetern, bei der Mischung von H_2SO_4 mit Wasser bis zu 1 kg: 24-Normalität — 101·9 Kontraktion; 25-Normalität — 102·6 Kontraktion; 26-Normalität — 102·9 Kontraktion (Maximum[1])].

Der rechte Ast der Kurve zeigt eine starke Steigung, die darauf hindeutet, dass die Absorption von Gasen sich bei stärkerer Konzentration als der höchsten untersuchten (35·8-norm.) noch grösser erweisen wird.

Die Löslichkeit von Gasen ist in Mischungen von Schwefelsäure und Wasser also in entschiedenem Masse geringer als in jedem der Bestandteile der Mischung für sich. Im Hinblick auf diese Eigentümlichkeit wird es nicht ohne Interesse sein, die analogen Verhältnisse bei andern Mischungen, besonders bei der Mischung von Alkohol mit Wasser, zu untersuchen.

---

[1]) Domke, zit. nach Landolt-Börnstein, Tabellen 1905, S. 328.

Über Verschiebungselastizität und ihren Zusammenhang mit der innern Reibung.

Von

O. Faust und G. Tammann.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 5. 09.)

In einer frühern Arbeit[1]) wurde das Vorhandensein von Verschiebungselastizität bei Glycerin und einer mit Rohrzucker versetzten unterkühlten Schmelze von Betol erwiesen. Beim Wasser jedoch konnten nicht die geringsten Anzeichen von Verschiebungselastizität gefunden werden. Das Ziel dieser Arbeit war die Entscheidung der Frage, in welcher Beziehung die Verschiebungselastizität mit der innern Reibung von den Flüssigkeiten steht. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Flüssigkeiten nach dem früher angegebenen Verfahren untersucht. Hierbei wurde die Versuchsanordnung ein wenig abgeändert. Die Magnetnadel wurde so astatisch gemacht, dass eine Richtkraft, erzeugt durch einen Hilfsmagneten, nicht mehr nötig war, und die Torsionskraft des Fadens allein richtend wirkte, wodurch die Empfindlichkeit durch Wahl eines möglichst dünnen Fadens sehr gesteigert werden konnte. Ferner waren an dem Apparat Fig. 1[2]) die vier ganz gleichen Spulen H in einer Horizontalebene in Kreuzform so angeordnet, dass ihre Achsen mit der Magnetnadel einen Winkel von 45° bildeten. Die zwei auf demselben Schenkel des Kreuzes liegenden Spulen waren von demselben Strome so durchflossen, dass sie einander entgegengesetzte Pole zukehrten und immer den nächstliegenden Pol der Magnetnadel anzogen. Fig. 1 gibt ein schematisches Bild der Anordnung. Dadurch, dass einer der beiden Ströme je nach der Viskosität der untersuchten Flüssigkeit $^1/_{10000}$ bis $^1/_{10}$ Sekunde früher ausgeschaltet wurde als der andere, wurde auf die obere Magnetnadel des astatischen Nadelpaares ein kräftiger Drehimpuls ausgeübt. Durch die Wahl der obigen Anord-



Fig. 1.

[1]) Lauer und Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 141 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 142 (1908).

nung wurde erreicht, dass der Magnet, der mit der in die Flüssigkeit tauchenden Kugel starr verbunden war, durch das von den Spulen erzeugte Magnetfeld um höchstens 20° gedreht werden konnte und nicht wie früher um 90°. Hierdurch wurde die Stellung der Nadel stabiler, und elastische Nachwirkungen des Fadens wurden infolge der kleinen Drehungen vermieden.

Bei den Flüssigkeiten mit hoher innerer Reibung erfolgte nach dem Impuls nur eine rückläufige Bewegung und darauf das Zurückgehen in die Nullage. Bei den Flüssigkeiten mit kleinerer innerer Reibung erfolgte nach dem Impulse eine Reihe von Schwingungen des Systems, welche entweder sämtlich auf derselben Seite des Nullpunktes lagen, wie das in Fig. 2 wiedergegebene Beispiel einer 44%igen Rohrzuckerlösung bei 18° zeigt, oder auch, wie das in Fig. 3 gegebene

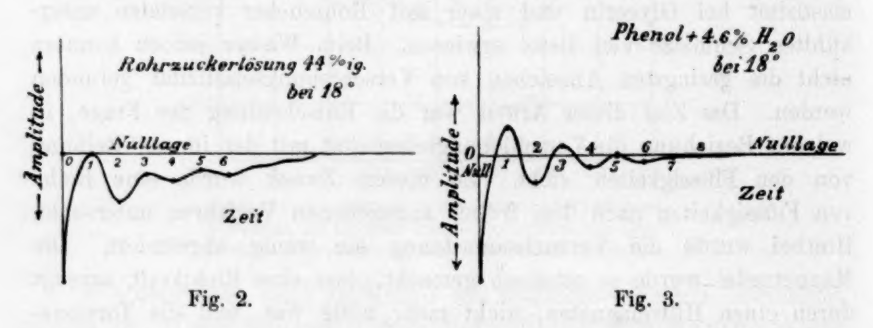


Fig. 2. Fig. 3.

Beispiel einer Mischung von Phenol mit 4·6% Wasser bei 18° zeigt, zu beiden Seiten der Nullstellung lagen, jedoch mehr auf der einen als auf der andern Seite. Schwingungen solcher Art könnten auch auftreten, wenn die Magnetnadel nicht ganz astatisch wäre, doch müssten dieselben dann auch nach Erteilung des Impulses von der entgegengesetzten Seite her doch auf derselben Seite des Nullpunktes liegen wie vorher. Da sie aber ihre Lage zum Nullpunkte je nach der Richtung des Impulses wechselten, so kann eine mangelhafte Astasierung der Nadel nicht die Ursache dieser Erscheinung sein, sondern dieselbe muss auf das Vorhandensein von Verschiebungselastizität in der untersuchten Flüssigkeit zurückgeführt werden.

In der Tabelle 1 ist unter der Rubrik „Verschiebungselastizität" durch einen Strich angegeben, bei welchen Flüssigkeiten dieselbe nicht gefunden werden konnte, und durch ein Kreuz sind die Flüssigkeiten bezeichnet, bei denen aus den erwähnten asymmetrischen Schwingungen auf das Vorhandensein von Verschiebungselastizität geschlossen werden konnte. Die in derselben Rubrik stehenden Zahlen geben das Ver-

Tabelle 1.

Temperatur 18°.

Nr.	Untersuchte Flüssigkeit nach wachsender Viskosität geordnet	Dichte 18°	Viskosität in C. G. S. Einh. mal 10^3	Verschiebungs-elastizität
1	Aceton	0·797	0·3	—[1])
2	Äthylacetat	0·9	0·45	—
3	Benzin	0·687 *	0·53 *	—
4	Äthylalkohol	0·79	1·2	—
5	Benzol	0·881	0·65	—
6	Wasser	1·00	1·00	—
7	Nitrobenzol	1·21	1·8	—
8	Terpentinöl	0·865 *	2·19 *	—
9	Propylalkohol	0·821	2·70	—
10	*i*-Butylalkohol	0·817	4·00	—
11	Anilin	1·019 *	4·33 *	—
12	Amylalkohol	0·8033 *	4·28 *	—
13	Glycerin 43 % ig	1·113 *	4·32 *	—
14	Rohrzuckerlösung 44 % ig	1·200 *	8·60 *	+[2])
15	Phenol + 4·6 % Wasser	1·048	9·16 *	+
16	Metakresol	1·0197 *	16·90 *	0·05[3])
17	Glycerin 69 % ig	1·180 *	20·0 *	0·08
18	Schwefelsäure konz.	1·84 *	21·9 *	0·05
19	Gummi arabicum 25 g auf 100 g Wasser	1·080 *	24·63	0·45
20	Glycerin 81 % ig	1·22 *	73·2 *	0·02
21	Glycerin 86 % ig	1·23 *	97·1 *	0·04
22	Olivenöl	0·914 *	98·9	0·30
23	Paraffinöl	0·8785 *	101·8 *	0·17
24	Ricinusöl	0·965 *	943·5 *	1·1
25	Glycerin 98 % ig	1·26 *	1069	1·54

hältnis $a_2 : a_1$ des bei der rückläufigen Bewegung durchlaufenen Weges a_1 zu dem nach dem Impuls durchlaufenen Wege a_1 an für die Flüssigkeiten, bei denen nur eine einmalige rückläufige Bewegung und dann das Zurückgehen in die Nullage sich zeigte. Die Flüssigkeiten sind nach wachsender Viskosität geordnet. Die für die Viskosität angegebenen Werte sind zum Teil den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen, für die mit einer Asteristik versehenen Zahlen wurden die Zähigkeiten durch drei voneinander weniger als 0·5 % verschiedene Messungen der Auflusszeit bestimmt. Bei den Flüssigkeiten Nr. 1 bis 13 inkl. erfolgten also nach dem Impuls eine Anzahl zum Nullpunkt symmetrischer, gedämpfter Schwingungen. Diese Flüssigkeiten zeigten also keine Verschiebungselastizität. Bei Nr. 14 und 15 wurde durch die zum Nullpunkt asymmetrischen gedämpften Schwingungen das Vorhandensein von Verschiebungselastizität erwiesen. Nr. 16 bis 25 zeigten einen stärkern

[1]) Zum Nullpunkt symmetrische gedämpfte Schwingungen.

[2]) Zum Nullpunkt asymmetrische gedämpfte Schwingungen.

[3]) Verhältnis des bei der rückläufigen Bewegung durchlaufenen Drehungswinkels a_2 zu dem nach erfolgten Impulse durchlaufenen Winkel a_1.

Grad von Verschiebungselastizität und dementsprechend nur eine einmalige rückläufige Bewegung. Das Ergebnis ist folgendes: Alle Stoffe mit einer Viskosität kleiner als $4{\cdot}3.10^{-2}$ zeigten keine Verschiebungselastizität, während bei allen Stoffen mit einer Viskosität grösser als $8{\cdot}6.10^{-2}$ Verschiebungselastizität auftrat, und zwar zeigt sich von einer innern Reibung von ca. $16{\cdot}9.10^{-2}$ nur eine einmalige rückläufige Bewegung. Die Grösse $\frac{a_2}{a_1}$, das Verhältnis also der einmaligen rückläufigen Bewegung a_2 zum Drehungswinkel a_1 nach dem Impulse, nimmt mit wachsender Viskosität im allgemeinen zu und erreicht bei den beiden Flüssigkeiten mit grösster Viskosität sogar einen Wert grösser als 1, was sich dadurch erklärt, dass der Reibungswiderstand quadratisch mit der Geschwindigkeit zunimmt. Denn der nach dem Impuls durchlaufene Weg a_1 wird sehr viel schneller zurückgelegt als der Weg a_2 der rückläufigen Bewegung, und ausserdem ist a_1 bei Flüssigkeiten mit grosser innerer Reibung sehr klein. So ist es möglich, dass die in dem System nach der Impulsbewegung aufgespeicherte Energie noch dazu ausreicht, bei sehr langsamer rückläufiger Bewegung den soviel kleinern Reibungswiderstand längs eines grössern Weges zu überwinden.

Die Grösse der innern Reibung, von der ab die Verschiebungselastizität bemerkbar wird, hängt in hohem Masse von der Empfindlichkeit des Apparates ab. Mit einem Quarzfaden von 0·1 mm Durchmesser wurde für Ricinusöl die Änderung von a_2 mit der Temperatur bestimmt. Die Abhängigkeit dieser Werte von der Temperatur ist in Fig. 4 dargestellt. Die Angabe von a_2 ist in Skalenteilen gemacht. Man sieht, dass bei dieser Empfindlichkeit des Apparates die Verschiebungselastizität bei etwa 60° verschwindet, und zwar wird hier der Weg der rückläufigen Bewegung Null, asymmetrische Schwingungen treten wegen der grossen Zähigkeit des Ricinusöls nicht auf. Bei 61° wurde aber die innere Reibung des Ricinusöls zu 820.10^{-2} gemessen, also ein Wert, der sehr viel grösser ist als der Wert der innern Reibung $8{\cdot}6.10^{-2}$, bei dem in der Flüssigkeitsreihe der Tabelle 1 die Verschiebungselas-

Fig. 4.

tizität verschwindet. Bei der Untersuchung dieser Flüssigkeiten war ein Quarzfaden von 0·045 mm Durchmesser benutzt, wodurch die Empfindlichkeit 100 mal grösser wurde. Die in der Tabelle 1 zusammen-

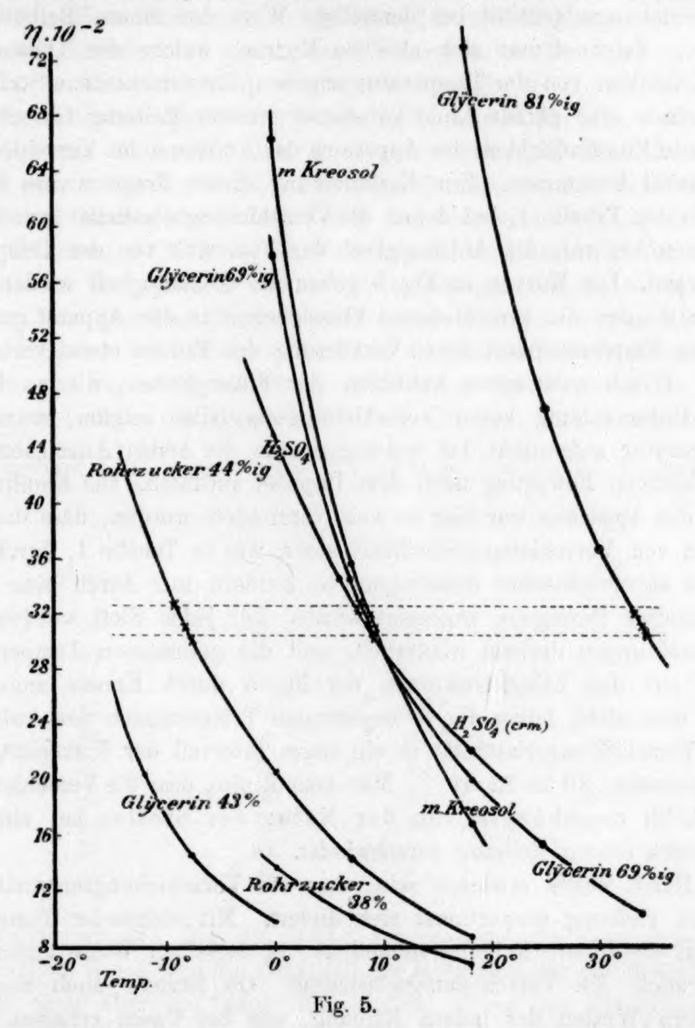


Fig. 5.

gestellten Messungen ergaben, dass bei Änderung der Natur des Stoffes die Verschiebungselastizität bei einem bestimmten Werte der innern Reibung auftritt; alle Stoffe, deren innere Reibung kleiner ist als dieser Wert, zeigen bei einer bestimmten Empfindlichkeit des Apparates keine Verschiebungselastizität, dagegen tritt sie auf bei allen Stoffen, deren innere Reibung grösser als jener Wert ist. Wenn die innere Reibung

allein bei gegebener Empfindlichkeit des schwingenden Systems darüber bestimmt, ob Verschiebungselastizität auftritt oder nicht, so müsste bei verschiedenen Flüssigkeiten, wenn man ihre Temperatur ändert, die Verschiebungselastizität bei demselben Wert der innern Reibung auftreten. Zeichnet man sich also die Kurven, welche die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Temperatur angeben, für verschiedene Stoffe auf, so müsste eine gerade Linie konstanter innerer Reibung für eine bestimmte Empfindlichkeit des Apparates das Auftreten der Verschiebungselastizität bestimmen. Zur Entscheidung dieser Frage wurde für die Stoffe der Tabelle 1, bei denen die Verschiebungselastizität gerade aufzutreten beginnt, die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bestimmt. Die Kurven in Fig. 5 geben die Abhängigkeit wieder. Nunmehr wurden die verschiedenen Flüssigkeiten in den Apparat gebracht, dessen Empfindlichkeit durch Verkürzung des Fadens etwas verkleinert war. Durch sukzessives Abkühlen der Flüssigkeiten, die zu Beginn der Untersuchung keine Verschiebungselastizität zeigten, wurde die Temperatur aufgesucht, bei welcher gerade die ersten Anzeichen einer rückläufigen Bewegung nach dem Impulse auftraten. Die Empfindlichkeit des Apparates war hier so weit vermindert worden, dass das Auftreten von Verschiebungselastizität nicht, wie in Tabelle 1, durch Auftreten asymmetrischer Schwingungen, sondern nur durch eine kleine rückläufige Bewegung angezeigt wurde. Für jeden Stoff wurden diese Beobachtungen dreimal wiederholt, und die gefundenen Temperaturen sind auf den Zähigkeitskurven der Fig. 5 durch Kreuze angegeben. Wie man sieht, fallen die so bestimmten Temperaturen des Auftretens der Verschiebungselastizität in ein enges Intervall der Viskosität, nämlich zwischen 30 bis $32 . 10^{-2}$. Man ersieht also, dass die Verschiebungselastizität unabhängig von der Natur des Stoffes bei einer bestimmten innern Reibung verschwindet.

Damit dürfte erwiesen sein, dass die Verschiebungselastizität der innern Reibung proportional sich ändert. Mit steigender Temperatur nimmt die innere Reibung schnell ab, in derselben Weise ändert sich also auch die Verschiebungselastizität. Ob letztere auch noch bei kleinern Werten der innern Reibung, wie bei Gasen erhalten bleibt, oder ob sie bei einem gewissen Wert der innern Reibung verschwindet, kann natürlich nur durch den Versuch entschieden werden.

Ausser der Verschiebungselastizität hat man an Flüssigkeiten von den Eigenschaften, die sonst nur festen Stoffen zukommen, noch eine festgestellt, nämlich die Doppelbrechung. Doppelbrechung kann in viskosen Flüssigkeiten auftreten, wenn dieselben der Wirkung scherender

Kräfte unterworfen werden. Es lag die Vermutung nahe, dass zwischen dem Auftreten dieser Doppelbrechung (dem Maxwellschen Effekt) und der Verschiebungselastizität eine nahe Beziehung bestehen könnte. Vor allem wäre diese Beziehung an der Temperaturabhängigkeit des Maxwellschen Effektes und der innern Reibung zu prüfen. Das zu einer Prüfung in dieser Richtung vorliegende Material beschränkt sich auf die Temperaturabhängigkeit der innern Reibung und des Maxwellschen Effektes beim Ricinusöl. De Metz[1]) bestimmte für eine konstante Grösse der scherenden Kraft die Phasendifferenz zwischen dem ordentlichen und ausserordentlichen Strahl für verschiedene Temperaturen. Diese Differenz $\Delta . 10^{-4}$ ist als Mass des Maxwellschen Effektes für verschiedene Temperaturen aus den Beobachtungen von De Metz interpoliert. Für dieselben Temperaturen haben Kahlbaum und Räber[2]) die im Lauf von zehn Minuten durch ein bestimmtes Rohr ausfliessenden Mengen von Ricinusöl bestimmt. Die reziproken Werte dieser Messungen sind als η_x der Kurve von Kahlbaum und Räber entnommen. Der Quotient $\frac{\Delta . 10^4}{\eta_x}$ ist, wie in Tabelle 2 zu ersehen ist, konstant.

Tabelle 2.

Temp.	$\Delta . 10^4$	η_x	$\frac{\Delta . 10^4}{\eta_x}$
21°	126	9	14
23	108	7·5	14·4
25	92	6·6	13·9
27	80	5·6	14·3
29	69	4·7	14·6
31	61	4·15	14·7
33	54	3·5	15·4
35	49	3·2	15·3
37	44	2·8	15·7
39	40	2·5	15·9

Es ändert sich also die Stärke der erzwungenen Doppelbrechung in derselben Weise, wie die Zähigkeit des Ricinusöls mit der Temperatur. Ändert man aber die Natur des Stoffes, so ist ein Zusammenhang zwischen der Zähigkeit und der erzwungenen Doppelbrechung nicht zu konstatieren. Hierauf ist schon von De Metz, aber auch von frühern Beobachtern, besonders von Kundt hingewiesen worden. Leider sind die auf erzwungene Doppelbrechung hin untersuchten Stoffe chemisch

[1]) Wied. Ann. **35**, 502 (1888).
[2]) Abh. d. Kaiserl. Leop.-Carol. Deutsch. Akad. d. Naturforscher **84**, 203 (1905).

nicht recht wohl definiert; unter ihnen finden sich viele Gemenge, wie Balsame und Lacke, so dass man über den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf das Auftreten der Doppelbrechung wenig unterrichtet ist. Auffallend ist es, dass bei einem Stoff von hoher innerer Reibung, aber einfacher chemischer Konstitution, beim Glycerin, die erzwungene Doppelbrechung nie nachgewiesen werden konnte, während bei andern Stoffen komplizierterer chemischer Zusammensetzung, wie Kopallack und Dammaralack, schon bei viel kleinern Werten der innern Reibung die erzwungene Doppelbrechung auftritt. Dass die erzwungene Doppelbrechung mit der Asymmetrie des Kohlenstoffatoms zusammenhängt, ist deshalb unwahrscheinlich, weil auch in Metaphosphorsäurelösung erzwungene Doppelbrechung auftritt.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Das Dreiphasengleichgewicht mit einem Druckminimum einer dissociabeln Verbindung zweier Komponenten.

Dritte Mitteilung[1]).

Von

G. H. Leopold.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 7. 09.)

Diese Mitteilung enthält die experimentelle Untersuchung des obigen Gleichgewichtes und seines Zusammenhanges mit den Gleichgewichten: fest—gasförmig und flüssig—gasförmig bei salzsaurem Anilin.

Das System: Chlorwasserstoff und Anilin.

§ 1. Die Versuchsstoffe.

Chlorwasserstoff. Das Gas wurde aus Ammoniumchlorid und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und zur vollständigen Entwässerung durch zwei Flaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und ein langes U-Rohr mit Phosphorpentoxyd geleitet.

Anilin. Ich erhielt es durch Destillation des sogenannten „Anilin aus Sulfat", trocknete auf festem Kaliumhydroxyd und destillierte nach Dekantation im Vakuum. Dieses Präparat wurde in einer gläsernen Stopfflasche in einem Exsikkator im Dunkeln aufbewahrt.

Salzsaures Anilin. Ausgangsmaterial war das reine bei 199° schmelzende Präparat von Kahlbaum. Nach der beim System Äthylalkohol und Chloral[2]) gemachten Erfahrung unterwarf ich dieses sofort einer Sublimation und, wegen der Empfindlichkeit dieser Verbindung dem Licht gegenüber, besonders bei höhern Temperaturen, im Dunkeln. Die Vorrichtung bestand aus einem weiten Glasrohr, welches an einer Seite zugeschmolzen war und an der andern teilweise mit Asbest bedeckten Seite in einem engern Rohr endete, das mit einem dreifach durchbohrten Hahn versehen war, mittels dessen ganz trockene

[1]) Die erste und zweite Mitteilung siehe Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 428 (1909), und **66**, 359 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 359 (1909).

Luft ein- und ausgelassen werden konnte. Das Rohr wurde am obern Ende zugeschmolzen, nachdem es teilweise mit der Verbindung gefüllt worden war, und darauf zur Hälfte in ein zylindrisches Luftbad gestellt, an der offenen Vorderseite mittels eines Stückes Asbestkarton abgeschlossen, worin sich ein kreisförmiges Loch befand; darin passte das Rohr genau, durch ein zweites kleines Loch ragte ein Thermometer. Die Verbindung lag am zugeschmolzenen Ende und sollte nach der aus dem Luftbade herausragenden Vorderseite übersublimieren.

Die Temperatur im Luftbade war ca. 140°; der vordere herausragende Teil des Rohres hatte nahezu Zimmertemperatur. Der Apparat wurde bis ca. 15 mm evakuiert und dann und wann trockene Luft hineingelassen und sofort wieder entfernt, um flüchtige Unreinigkeiten zu beseitigen. In acht bis zehn Tagen sublimierten etwa 100 g in Form schöner, kaum merkbar gelbfarbiger Kristalle. Diese wurden, um möglicherweise eingeschlossene Spuren von Luft später beseitigen zu können, ziemlich fein pulverisiert.

§ 2. **Die Schmelzpunktskurve.**

Ein näheres Studium der Schmelzpunktskurve war auch hier erwünscht, in erster Linie um ein Urteil zu gewinnen über den Dissociationsgrad des salzsauren Anilins im flüssigen Aggregatszustande, und zweitens zur Entscheidung der Frage, ob vielleicht noch andere Verbindungen ausser obengenannten aus dem flüssigen Gemisch von Anilin und Chlorwasserstoff zur Abscheidung gelangen.

Als Ausgangspunkt diente auch hier die Verbindung, welcher einerseits Chlorwasserstoff, anderseits Anilin zugesetzt wurde.

In betreff der Erstarrungspunkte von Gemischen salzsauren Anilins und Anilins war schon früher von Herrn Tiebackx in diesem Laboratorium eine Untersuchung angestellt worden. Seine Beobachtungen sind von mir teilweise kontrolliert, teilweise als solche übernommen; ausserdem habe ich daran noch einige genaue Bestimmungen bei Gemischen mit sehr geringem Überschuss an Anilin zugefügt.

a. Der Schmelzpunkt des salzsauren Anilins.

Für diesen Schmelzpunkt findet man u. a. nach Pinner[1]) **192°**, nach Ullmann[2]) **198°**. Das reine Präparat von Kahlbaum schmilzt bei **199°**.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges **14**, 1083.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1699.

Für eine genaue Schmelzpunktsbestimmung, die hier erwünscht war, benutzte ich das einmal sublimierte salzsaure Anilin, welches seinem Dampfdrucke nach (siehe S. 68) schon ganz rein ist. Die Bestimmungen fanden in der gewöhnlichen Weise statt (Anschützthermometer, Luftmantel, Ölbad), und Verzögerungen, wie beim Chloralalkoholat, traten nicht ein.

Für den Schmelz-, resp. Erstarrungspunkt fand ich in dieser Weise **199·2** bis **199·3**° [1]).

b. Die Erniedrigung des Schmelzpunktes des salzsauren Anilins durch einen geringen Überschuss von Chlorwasserstoff und Anilin.

Die Erstarrungspunkte der Gemische von salzsaurem Anilin und sehr wenig Anilin liessen sich in derselben Weise bestimmen wie unter a. bei der reinen Verbindung. Ich bestimmte diese Punkte bei Gemischen von der Zusammensetzung: 50·5, 51, 53 und 55·5 Mol.-% Anilin; man findet dieselben in der Tabelle 1 und graphisch in der Fig. 1.

Mittels der Vorrichtung von S. 72 wurde von zwei Gemischen von salzsaurem Anilin und Chlorwasserstoff der Erstarrungspunkt bestimmt; diese Bestimmung ist jedoch nicht genau, besonders in betreff der Zusammensetzung der Flüssigkeit (siehe S. 80); die Ergebnisse findet man in Tabelle 1 und Fig. 1.

Aus der Erniedrigung des Erstarrungspunktes der Verbindung durch einen geringen Überschuss der Komponenten ergibt sich, dass die Dissociation der Verbindung im flüssigen Aggregatzustande relativ gering ist.

Jedoch ist in der Nähe von 50 Mol.-% Anilin ein weniger steiler Lauf der Kurve zu beobachten als bei grösserer Konzentration an Anilin. Jedenfalls ist die Dissociation beträchtlicher als beim Chloralalkoholat.

c. Die Schmelzpunktskurve in ihrem ganzen Verlauf.

Die Erstarrungspunkte der Gemische mit grösserm Überschuss an Anilin liessen sich gleichfalls in der gewöhnlichen Weise (Ölbad, Luftmantel, Anschützthermometer) bestimmen. In der Tabelle 1 und der Fig. 1 sind dieselben zusammengefasst.

Die meisten Zahlen sind von Herrn Tiebackx bestimmt worden und in der Figur mit ××, diejenigen von mir mit Punkten angegeben.

---

[1]) Im Tensimeter (S. 69) verflüssigte sich alles bei 199·2°. In den weitern Besprechungen habe ich diese Temperatur als eigentlichen Schmelzpunkt betrachtet.

Tabelle 1.

Zusammensetzung in Mol.-% Anilin	Erstarrungspunkt Tiebackx	Erstarrungspunkt Leopold	Bemerkungen
100	— 6·8°	—	Bei 1 Atm. Druck
98·0	— 7·3	—	"
95·3	+ 24·2	—	"
90·9	49·9	—	"
83·3	99·8	—	"
76·8	124·4	—	"
71·4	141·5	—	"
66·7	154·0	—	"
65·0	—	158·0°	"
62·5	164·6	—	"
58·8	174·4	—	"
55·5	186·3	186·1	"
53·0	—	192·2	"
51·0	—	197·5	"
50·5	—	198·6	"
50·0	—	199·2 (3)	"
49·8	—	199·0	Beim Dampfdruck
49·7	—	198·7	"
19·6	—	+ 11	"
12·0	—	— 28	"
5·3	—	— 62	"
0	— 112·5°		"

Dieser Teil der Kurve bietet nichts Merkwürdiges dar; es zeigt sich keine Verbindung mit mehr Anilin als die gewöhnliche.

Die Erstarrungspunkte der Gemische von salzsaurem Anilin und Chlorwasserstoff liessen sich nicht bei atmosphärischem Drucke bestimmen. Die Dreiphasenkurve (Fig. 5) zeigt nämlich, dass, wenn der geschmolzenen Verbindung nur so viel Chlorwasserstoff zugesetzt ist, dass sich ihr Erstarrungspunkt von 199·3(2) bis 199° erniedrigt hat, der Druck schon von 22·2 cm (Schmelzpunktsdruck) bis 1 Atm. gestiegen ist. Bei Vermehrung des Chlorwasserstoffgehaltes nimmt der Druck immer zu bis an ein bestimmtes Maximum, nämlich das Druckmaximum der Dreiphasenkurve, fällt dann weiter und wird schliesslich wieder 1 Atm. bei — 84 bis — 83°, dem Siedepunkte der gesättigten Lösung der Verbindung in flüssigem Chlorwasserstoff.

Diese Bestimmungen konnten also nur in geschlossenen Apparaten stattfinden, und ich benutzte dafür dickwandige Glasröhrchen von ca. 3·5 mm inwendigem und 8·0 mm auswendigem Diameter; ihre Länge vor der Füllung war ca. 12 cm; an einem Ende waren sie zugeschmolzen. Nachdem in das zuvor gewogene Röhrchen eine bestimmte

Menge salzsaures Anilin eingetragen war, zog ich das Röhrchen in einer Entfernung von 7·8 cm vom Boden schmal aus, um es später an dieser

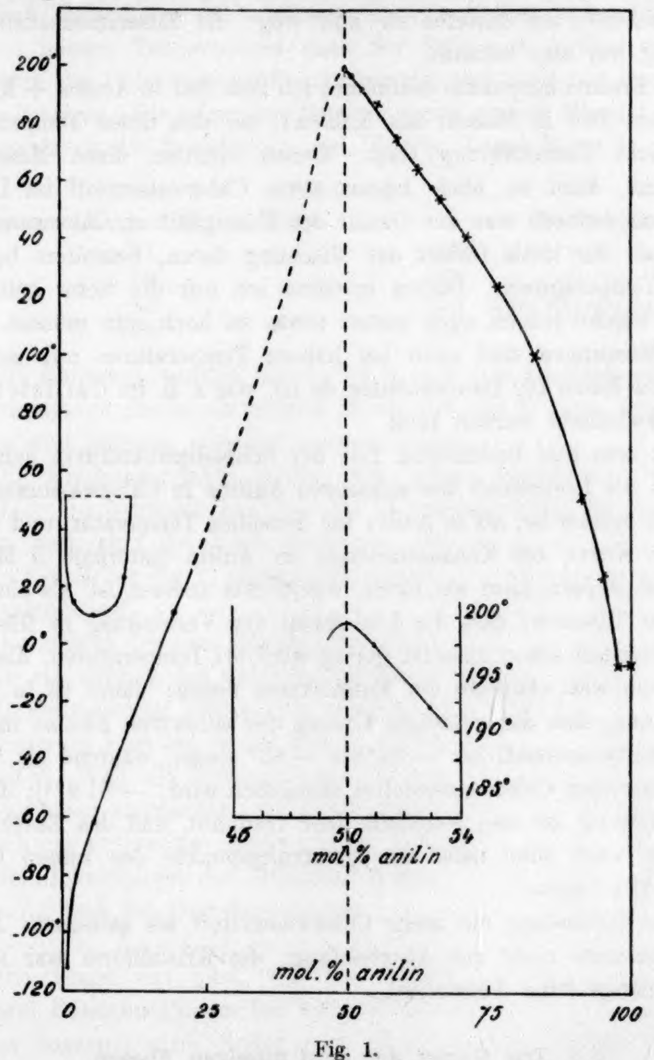


Fig. 1.

Stelle zuschmelzen zu können; darauf wurde vollständig trockener Chlorwasserstoff darin kondensiert mittels der Vorrichtung der Fig. 2.

Der Chlorwasserstoff musste fast vollständig luftfrei sein, und die im Röhrchen vorhandene Luft wurde durch abwechselndes Füllen mit Chlorwasserstoff und Evakuieren beseitigt, wozu die in der Figur dargestellten Hähne mich in Stand setzten. Zur Abkühlung bediente ich

mich einer Mischung von Aceton und fester Kohlensäure, durch welche ich einen kalten Luftstrom leitete. Wenn $^3/_4$ des Röhrchens gefüllt waren, schmolz ich dasselbe zu und wog; die Zusammensetzung der Mischung war also bekannt.

Die Erstarrungspunkte bestimmte ich zum Teil in Aceton + Kohlensäure, zum Teil in Wasser als Kühlbad; bei den tiefen Temperaturen fand leicht Unterkühlung statt. Genau konnten diese Messungen nicht sein, denn es blieb immer etwas Chlorwasserstoff im Dampfraum, und dadurch war der Gehalt der Flüssigkeit an Chlorwasserstoff kleiner als der totale Gehalt der Mischung daran, besonders bei den höhern Temperaturen. Darum erwähne ich nur die tiefer gelegenen Punkte, welche jedoch auch immer etwas zu hoch sein müssen. Sehr genaue Messungen sind auch bei höhern Temperaturen nur möglich, wenn kein Raum für Dampfbildung da ist, wie z. B. im Cailletetschen Rohr verwirklicht werden kann.

Aus dem hier bestimmten Teil der Schmelzpunktskurve geht hervor, dass die Löslichkeit des salzsauren Anilins in Chlorwasserstoff beträchtlich grösser ist, als in Anilin bei derselben Temperatur, und weiter zeigt die Kurve bei Konzentrationen an Anilin unterhalb 5 Mol.-% einen viel steilern Lauf als zuvor, was nichts anderes ist, als ein Ausdruck der Tatsache, dass die Löslichkeit der Verbindung in flüssigem Chlorwasserstoff schon äusserst gering wird bei Temperaturen, die noch beträchtlich weit oberhalb des Eutektikums liegen; damit ist in Übereinstimmung, dass die gesättigte Lösung des salzsauren Anilins in flüssigem Chlorwasserstoff bei —84 bis —83° siedet, während als Siedepunkt des reinen Chlorwasserstoffes angegeben wird: —81·9°[1]); die gesättigte Lösung ist also jedenfalls sehr verdünnt, und das Eutektikum muss also auch sehr nahe am Erstarrungspunkte des reinen Chlorwasserstoffes liegen.

Eine Verbindung mit mehr Chlorwasserstoff als salzsaures Anilin enthält, gelangte nicht zur Abscheidung; die Kristallform war immer dieselbe (lange feine Nädelchen).

§ 3. Das Gebiet der zwei flüssigen Phasen.

Das mit der Mischung von 5·3 Mol.-% Anilin gefüllte Röhrchen zeigte bei gewöhnlicher Temperatur die Erscheinung der Bildung zweier flüssiger Phasen von nahezu gleichen Grössen, welche sich bei 10·5° vollständig mischten. Es tritt also ein unterer Mischungspunkt auf. Weiter

[1]) Mc Intosh und Steele, Proc. Roy. Soc. **73**, 450—453.

nahm in der untern und in der obern Schicht bei geringer Erwärmung die Trennung zu; in ersterer trat ein sinkender, in der zweiten ein steigender Nebel auf. Daraus lässt sich schliessen, dass das Gebiet der zwei Schichten sich bei höhern Temperaturen nach der Seite des Anilins und nach derjenigen des Chlorwasserstoffes ausbreitet, und zwar mit stark divergenten Zweigen. Die folgenden Bestimmungen einiger Mischungspunkte lieferten davon die Bestätigung; vgl. Tabelle 2 und Figur 1.

Tabelle 2.

Zusammensetzung in Mol.-% Anilin	Unterer Mischungspunkt	
1·1	20·0°	
1·9	13·8	
5·3	10·5	(Schichten gleichgross)
10·6	23·0	

Die Röhrchen wurden für $^2/_3$ bis $^3/_4$ mit dem Gemisch gefüllt; als Erwärmungsbad diente ein grosses Becherglas mit Wasser, dessen Temperatur sehr langsam geändert werden konnte.

Die Mischungspunkte liessen sich scharf bestimmen; weil aber auch hier ein beträchtlicher Teil des Chlorwasserstoffes im Dampf vorhanden war, sind die Konzentrationen der Tabelle 2 (und der Fig. 1) nicht streng quantitativ aufzufassen.

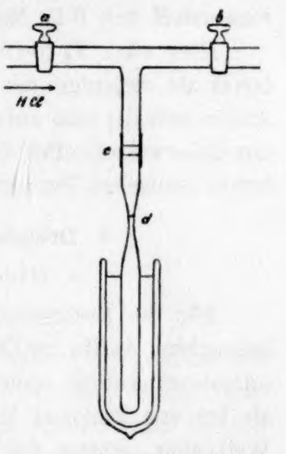


Fig. 2.

Das Gebiet der zwei flüssigen Schichten ist also ein solches, bei welchem die Mischbarkeit bei fallender Temperatur zunimmt; das Minimum liegt bei ca. 5·3 Mol.-% Anilin und 10·5°. Weil alle Bestimmungen bei den Dampfdrucken stattfanden, ist dieser Punkt zugleich ein kritischer Endpunkt[1]), nämlich der Schnittpunkt der kritischen Kurve: $L_1 = L_2$, und der Dreiphasenkurve:

$$L_1 + L_2 + G.$$

Die Frage war jetzt, wie das Gebiet der zwei flüssigen Phasen bei höherer Temperatur begrenzt wird; findet dann Mischung der flüssigen Schichten statt, oder bilden die obere Schicht und der Dampf einen kritischen Punkt? Der Versuch ergab letzteres, und als kritische Temperatur der obern Schicht und des Dampfes fand ich: 51·1°. Diese ist also die Temperatur des andern kritischen Endpunktes, d. h. des Schnittpunktes der

[1]) Vgl. Büchner, Diss. Amsterdam, S. 14; Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 265, 270 (1906).

kritischen Kurve: $L = G$ (Faltenpunktskurve) und der Dreiphasenkurve: $L_1 + L_2 + G$.

Die beiden flüssigen Schichten haben also nur Existenz zwischen 10·5 nnd 51·1°.

Ich bestimmte diese kritische Temperatur in einem dickwandigen Röhrchen (genau wie auf S. 62); darin trug ich 0·083 g salzsauren Anilins ein und füllte den übrigen Raum bis etwa zur Hälfte mit Chlorwasserstoff. Bei Erwärmen vergrösserte sich die obere Schicht auf Kosten der untern, bis sich bei der oben erwähnten Temperatur die kritische Erscheinung sehr schön zeigte.

Beobachtenswert ist, dass die kritische Temperatur der obern Schicht unterhalb derjenigen des reinen Chlorwasserstoffes liegt; nämlich:

T_k (obere Schicht) = 51·1°,
T_k (Chlorwasserstoff) = 51·25 bis 52·3° (Tabelle Landolt).

Es steht also fest, dass die kritische Temperatur des Chlorwasserstoffes durch sehr wenig Anilin erniedrigt wird.

Dieses wurde noch bestätigt durch einen zweiten Versuch, bei welchem ich die kritische Temperatur einer Lösung von Anilin in Chlorwasserstoff von 0·19 Mol.-% Anilin bestimmte.

Hier war: T_k (0·19 Mol.-% Anilin) = 51·3°. Diese ist also 0·2° höher als diejenige der obern Schicht, während jedoch letztere mehr Anilin enthält; eine anfängliche Erniedrigung der kritischen Temperatur des Chlorwasserstoffes durch Anilin liess sich aber bei der gewiss sehr hohen kritischen Temperatur des salzsauren Anilins keineswegs erwarten.

§ 4. Dreiphasenkurve und Sublimationskurve.

a. Die Anordnung der Versuche.

Für die Bestimmung der Dampfdrucke gesättigter Lösungen von salzsaurem Anilin in Chlorwasserstoff und in Anilin und des reinen salzsauren Anilins selber benutzte ich im Prinzip dasselbe Tensimeter als bei den analogen Messungen beim System: Alkohol und Chloral[1]). Weil aber, wegen der hier zu erwartenden viel höhern Drucke, ein Manometer wie das damalige nicht hinreichend war, mass ich diese jetzt mittels zweier Manometer, von welchen das eine ein kleines war, das im Erwärmungsbade ganz untergetaucht werden konnte, und das andere ein grosses offenes, das sich ausserhalb des Bades befand. Die beiden Manometer waren hintereinander verbunden, und in das Verbindungsrohr konnte Luft ein- und ausgelassen werden. Eine genauere Angabe folgt auf Seite 68 und 72.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 367 (1909).

Vor dem Füllen hatte der Apparat fast die Form des früher beim Chloralalkoholat benutzten, nur hatte ich das Manometer beträchtlich kleiner gemacht und mit zwei kugelförmigen Erweiterungen versehen, in der Absicht, bei einer eventuell plötzlichen Druckänderung dem Quecksilber das sofortige Eindringen ins Kölbchen zu verhindern. Das Manometer trug eine in Millimeter geteilte Glasskala.

Über das Füllen des Apparates wird bei der Besprechung der Versuche näheres gesagt werden.

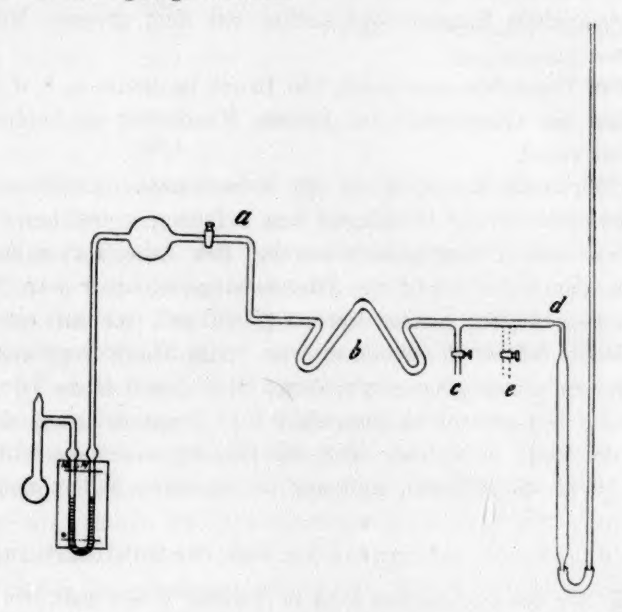


Fig. 3.

Nachdem das Tensimeter am Hals des Kölbchens festgeschmolzen war, wurde dasselbe beim offenen Ende hinter dem Hahn (also bei dem *a* der Fig. 3) am früher beim System Alkohol und Chloral erwähnten **U**-Rohr angeschmolzen, und dieses, nachdem der Raum vor dem Hahn zum grössten Teil evakuiert worden war, in Aceton + Kohlensäure abgekühlt und der Hahn geöffnet. Ich evakuierte schon sehr weit bei gewöhnlicher Temperatur und stellte erst dann auch das Kölbchen in Aceton + Kohlensäure. Als ein vollständiges Vakuum erhalten war, schloss ich den Hahn, schnitt den Apparat an derselben Stelle, wo dasselbe angeschmolzen war, wieder los und goss das Quecksilber ins Manometerrohr.

Der Apparat, in dieser Gestalt, musste jetzt mit dem grossen Manometer

verbunden werden. Dazu wurde am offenen Ende bei *a* (Fig. 3) ein Glasrohr (*a*, *b*, *d* der Fig. 3) angeschmolzen, welches mit einem sehr biegsamen Teil *b*, einem Seitenrohr *e* mit Hahn und im Falle von Chlorwasserstoffüberschuss mit einem zweiten Seitenrohr *e* versehen war. Der Teil *b* sollte dem Tensimeter eine grössere Beweglichkeit geben, weil es notwendig ist, dasselbe dann und wann tüchtig zu schütteln, sobald Flüssigkeit auftritt; *c* diente zum Ein-, bzw. Auslassen von Luft in den Raum zwischen den Manometern; *a*, *b*, *d* wurde bei *d* mittels eines Kautschukschlauches mit dem grossen Manometer verbunden.

Bei den Versuchen regelte ich den Druck im Raum *a*, *b*, *d* meistens derart, dass das Quecksilber im kleinen Manometer an beiden Seiten gleich hoch stand.

Als Thermostat fungierte ein mit Asbestkarton umhülltes und mit Olivenöl gefülltes Jenaer Becherglas von 4 Liter, in welches ein Thermometer und ein Rührer gestellt waren. Der Asbestkarton hatte zwei Öffnungen, damit der Inhalt des Glases immer sichtbar war.

Es musste kräftig gerührt werden (*T*-Rührer), was mit einem elektrischen Motor leicht zu erreichen war. Ein Thermoregulator wurde nicht angewendet; es gelang mir, durch Regulieren eines Téclu schen Brenners die Temperatur auf ungefähr 0·1° genau konstant zu halten während der Zeit, in welcher sich das Gleichgewicht einstellte, d. h. während 10 bis 20 Minuten und nur in einzelnen Fällen mehr.

b. Dampfdrucke des salzsauren Anilins; die Sublimationskurve.

Das Füllen des Tensimeters fand in gleicher Weise statt, wie ich ausführlich beim Chloralkoholat beschrieben habe (loc. cit.); das bei der Sublimation in schönen Kristallen erhaltene salzsaure Anilin wurde für diesen und die folgenden Versuche zuvor ziemlich fein pulverisiert.

Das Evakuieren geschah mit ganz besonderer, selbst peinlicher Sorgfalt. Nachdem schon ein vollständiges Vakuum erhalten war, setzte ich jedoch, um Gewissheit zu haben, dass alle flüchtigen Unreinigkeiten beseitigt werden würden, das Evakuieren 4 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur fort, während ich den Inhalt des Kölbchens regelmässig tüchtig durcheinander schüttelte.

Die nur einmal sublimierte Verbindung zeigte sich schon als vollständig rein und enthielt keine merkbaren Spuren einer der Komponenten.

Die Ergebnisse befinden sich in der Tabelle 3 und graphisch in den Figuren 4 und 5, nämlich als die Kurven: *LG*, *GF* und *FA*.

Tabelle 3.

Temperatur	Druck in cM	Vorhandene Phasen; Bemerkungen
113°	0·3	$S+G$
137	0·9	„
156	2·3	„
170	4·7	„
180	7·3	„
190	11·3	„
196	14·7	„
197·5	15·8	„
198	16·2	$S+L+G$ Maximaler Sublimationspunkt
199·2	22·2	„ Schmelzpunkt
202	24·8	$L+G$
205	27·3	„
207	29·7	„

Aus diesen Figuren sieht man, wie die pt-Kurve bei 198° (G) schnell ihre Richtung ändert und bei 199·2° (F) nahezu vertikal läuft. Es versteht sich, dass der Teil zwischen diesen beiden Temperaturen keine Kurve: fest—Dampf mehr ist, sondern wie die Theorie vorausgesagt hat, ein Teil der Dreiphasenkurve. Überdies zeigte sich bei 198° eine Spur Feuchtigkeit an der innern Seite des Kölbchens; den Beweis jedoch lieferten die Versuche sub c, denn die pt-Kurve DGF_1 der gesättigten Lösungen von salzsaurem Anilin in Anilin fiel teilweise mit GF zusammen. Der Punkt G ist der erste, welchen die beiden Kurven gemeinsam haben, und überdies berühren sie sich da. G ist also der maximale Sublimationspunkt, der höchst gelegene Punkt der Sublimationskurve LG.

Weil das Dampfvolumen gering war, darf F, der Punkt, bei welchem sich alles eben verflüssigte, als Schmelzpunkt betrachtet werden. Maximaler Sublimationspunkt und Schmelzpunkt liegen also deutlich auseinander, nämlich:

$$T_G = 198^\circ; \quad P_G = 16{\cdot}2 \text{ cm.}$$
$$\rightarrow T_F = 199{\cdot}2^\circ; \quad P_F = 22{\cdot}2 \text{ cm}$$ [1]).

Der nahezu senkrechte Lauf der Kurve in F stimmt gleichfalls mit der Theorie, nach welcher die Dreiphasenkurve die Schmelzkurve im Schmelzpunkte berührt.

Die Gleichgewichtseinstellung dauerte 10 und 20, und nahe beim Schmelzpunkte ca. 30 Minuten. Unterkühlung war nicht möglich, wenigstens liessen sich dabei keine Druckmessungen ausführen. Die Beobachtungsfehler waren ungefähr 0·1° und 0·5 bis 1 mm.

---

[1]) Der Dampfdruck des Quecksilbers ist bei diesen und den folgenden Versuchen nicht in Betracht genommen.

Die Erscheinung des Eintretens von verschiedenen Drucken bei derselben Temperatur nach der Erstarrung, welche jedoch stets höher waren als der Sublimationsdruck, zeigte sich hier in derselben Weise wie beim Chloralalkoholat. Damals[1]) habe ich dafür schon die Erklärung gegeben.

c. Die Dampfdrucke der gesättigten Lösungen von salzsaurem Anilin in Anilin.

Aus einem hier nicht weiter zu erwähnenden vorläufigen Versuche hatte sich schon herausgestellt, dass der Zweig der Dreiphasenkurve mit überschüssigem Anilin in der Flüssigkeit, ein ausgesprochenes Maximum zeigt. Weil nun überdies sub *b* bewiesen war, dass maximaler Sublimationspunkt und Schmelzpunkt besonders im Druck sehr deutlich auseinanderlagen, war es schon sicher, dass in diesem Zweig

Tabelle 4.

Temperatur	Druck in *cM*		Vorhandene Phasen	Bemerkungen
101·2°	4·5		$S + L + G$	
111°	6·9		"	
131°	13·3		"	
140°	16·9		"	
151°	22·1		"	
154°	23·4		"	
162°	26·5		"	
167·1°	28·1		"	
170°	28·5		"	
173°	29·0		"	Maximum
177·2°	29·0		"	
180·3°	28·6		"	
184·2°	27·5		"	
188·2°	24·8		"	
192·1°	21·1		"	
194·2°	19·0		"	
195°	18·2		"	
196°	16·9		"	
197°	16·1		"	Minimum
198°	16·1	Max. Subl.-Punkt	"	
198·5°	16·8		"	
198·8°	17·6		"	
199°	19·4		"	
203°	22·9		$L + G$	
206°	25·3		"	
208°	27·5		"	

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 373 (1909).

auch ein deutliches Minimum auftreten musste. Durch die hier folgende Reihe von Druckmessungen konnte ich die Stelle des Minimums bestimmen.

Die Anordnung der Versuche war genau dieselbe wie sub *a*. Das durch Trocknen auf festem Kaliumhydroxyd und durch Destillation im Vakuum vollständig entwässerte Anilin wurde in solcher Menge zugesetzt (mittels eines Kapillarröhrchens), dass der Schmelzpunkt des salzsauren

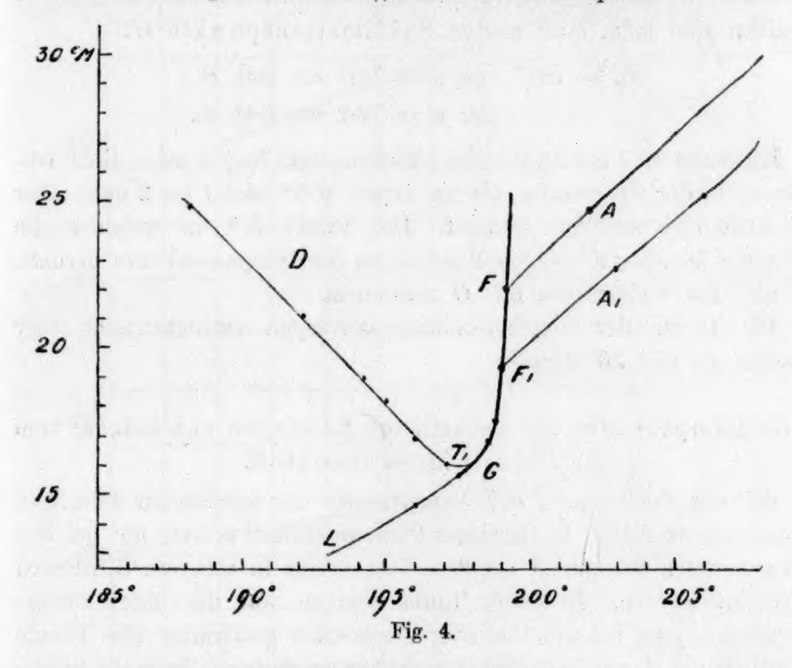


Fig. 4.

Anilins ca. 0·3° erniedrigt wurde, was aus der schon bekannten Schmelzpunktskurve zu berechnen war.

Es war nämlich meine Absicht, auch hier sofort einen beträchtlichen Teil der schon sub *b* beschriebenen Dreiphasenkurve zu verwirklichen.

Das Evakuieren fand zuerst statt bei Abkühlung in Aceton und Kohlensäure und nachdem ein vollständiges Vakuum erhalten war, beseitigte ich die Kühlmischung und setzte diese Operation noch während 5 Minuten unter kräftigem Schütteln des Kölbchens fort. Wie die Ergebnisse zeigen, hatte sich dabei fast kein Anilin verflüchtigt.

Die Tabelle 4 und die Figg. 4 und 5 geben die hier erhaltenen Resultate wieder.

Das teilweise Zusammenfallen der hier bestimmten Dreiphasenkurve

mit dem sub *b* beschriebenen Teil beweist die Richtigkeit beider Beobachtungen.

Die Temperatur und der Druck des Maximums sind:

$$T_2 = 175^0;\ p = 29{\cdot}2 \text{ cm},$$

diejenige des Minimums:

$$T_1 = 197{\cdot}5^0;\ p = 16{\cdot}0 \text{ cm}.$$

Dieselben sind beim maximalen Sublimationspunkte G:

$$T_G = 198^0 \text{ und } p = 16{\cdot}1 \text{ cm (sub } c)$$
$$\text{oder } p = 16{\cdot}2 \text{ cm (sub } b).$$

Minimum und maximaler Sublimationspunkt liegen zwar dicht beisammen, in der Temperatur wie im Druck (0·5⁰ und 1 bis 2 mm), aber sind doch noch deutlich getrennt. Der Punkt H[1]), in welchem die Kurve der konstant siedenden Mischungen die Dreiphasenkurve berührt, fällt also fast vollkommen mit G zusammen.

Die Dauer der Gleichgewichtseinstellungen variierte auch hier zwischen 10 und 30 Minuten.

d. Die Dampfdrucke der gesättigten Lösungen von salzsaurem Anilin in Chlorwasserstoff.

Bei der Bestimmung der Dampfdrucke der gesättigten Lösungen von salzsaurem Anilin in flüssigem Chlorwasserstoff musste die bei den eben genannten Messungen benutzte Vorrichtung in mehrern Hinsichten abgeändert werden. In erster Linie nämlich war die überschüssige Komponente jetzt bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; also konnte das Füllen des Apparates nicht wie früher geschehen. Zweitens liessen sich jetzt Drucke erwarten, die unabhängig von der Menge des Chlorwasserstoffes, jedenfalls teilweise oberhalb desjenigen der Umgebung lagen, denn die gesättigte Lösung des salzsauren Anilins in flüssigem Chlorwasserstoff siedet schon bei — 84 bis — 83⁰. Darum musste notwendig in den Raum zwischen den beiden Manometern auch Luft von höherem Druck als 1 Atmosphären eingelassen werden können, und weiter mussten die Hähne mit einer Vorrichtung versehen werden, wodurch ein eventuelles Losdrücken vorkommen würde.

1. Das Füllen. Der Apparat der Seite 67 wurde in der früher erwähnten Weise mit salzsaurem Anilin gefüllt, der Stiel bis auf kurze Distanz vom Seitenrohr abgeschnitten und anstatt dessen die Vorrich-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 432 (1909).

tung *a*, *b*, *c* der Fig. 6 angeschmolzen, d. h. ein an einem Ende zugeschmolzenes Rohr von ungefähr demselben Durchmesser wie der frühere Stiel und mit einer Verengung *b* und einem *T*-Stück *a* mit zwei Hähnen *p* und *q* versehen. Die beim Anschmelzen in den Apparat geratene Spur Feuchtigkeit (an der Stelle *c*) liess sich leicht beseitigen.

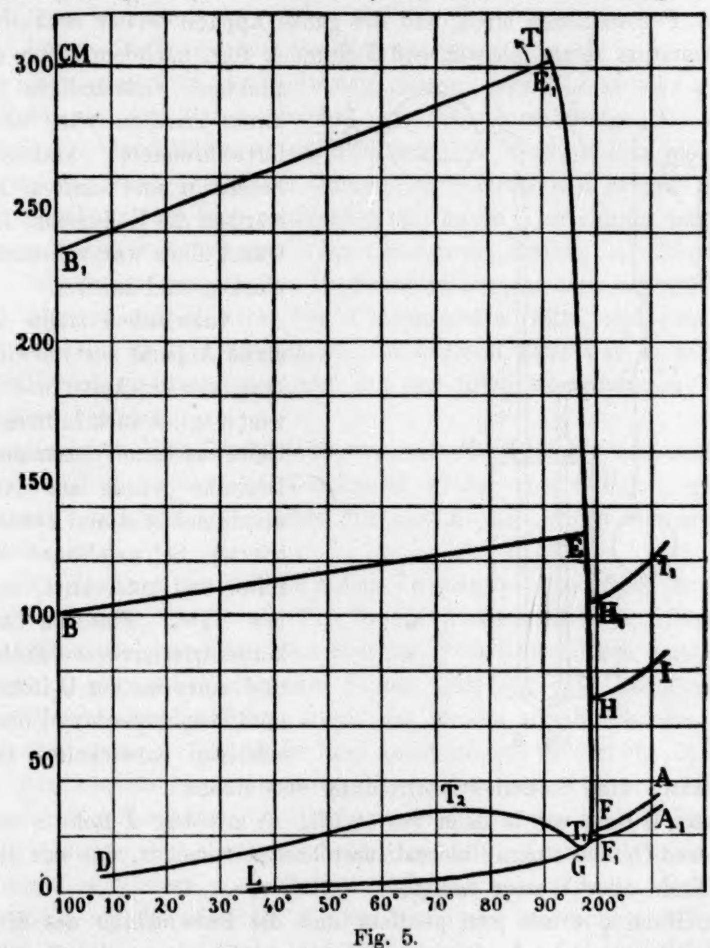


Fig. 5.

Der Apparat wurde jetzt in derselben Weise als früher bei O_3 an das U-Rohr (Vgl. S. 67) angeschmolzen, welches wieder mit der Sprengelschen Pumpe verbunden war. Dieses U-Rohr war, wie früher erwähnt, noch mit zwei mit Hähnen versehenen Seitenröhren (*m* und *n*) versehen, und an einer dieser (*n*) wurde jetzt ein nach unten umgebogenes langes Glasrohr angeschmolzen, das in einem Quecksilberreservoir

stand und als Barometerrohr dienen sollte; das andere Seitenrohr (*m*) blieb fortwährend geschlossen.

Den Raum hinter dem Hahne *S* evakuierte ich jetzt grösstenteils, und das Quecksilber stieg hinauf ins Barometerrohr; dann wurde *S*, welcher mit der Vorrichtung von Seite 75 versehen war, geöffnet, während *P* geschlossen blieb, und der ganze Apparat weiter evakuiert; diese Operation setzte ich während 2 Stunden fort, nachdem schon ein praktisch vollständiges Vakuum erhalten war, unter fortwährendem, kräftigem Schütteln und sanftem Erwärmen des Kölbchens. Das Quecksilber war vollständig trocken und luftfrei.

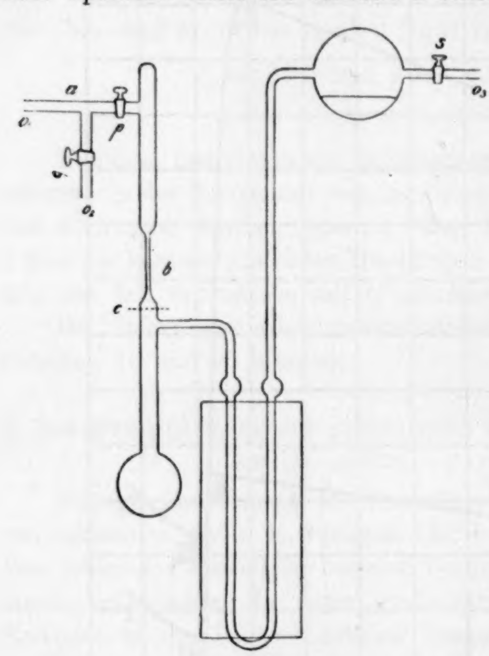


Fig. 6.

Inzwischen stellte ich einen Apparat zur Entwicklung von trocknem und so weit möglich auch luftfreiem Chlorwasserstoff zusammen. Derselbe wurde aus Ammoniumchlorid und konzentrierter Schwefelsäure bereitet und getrocknet, mittels zwei Flaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und eines langen **U**-Rohres mit Phosphorpentoxyd; überschüssig entwickeltes Gas konnte durch eine Sicherheitsvorrichtung entweichen.

Dieses **U**-Rohr wurde dann bei O_1 (Fig. 6) mit dem *T*-Rohr *a* verbunden und O_2 mit einem Chlorcalciumröhrchen versehen, das mit dem andern Ende über Wasser endigte.

Der Hahn *q* wurde jetzt geöffnet und die Entwicklung des *HCl*-Gases, welches also durch O_2 entwich, so lange fortgesetzt, bis dasselbe praktisch vollständig luftfrei war. Dann aber schloss ich den Hahn *s*, stellte das Kölbchen mit salzsaurem Anilin in flüssige Luft, schloss auch den Hahn *q* und öffnete sehr vorsichtig *p*; das Gas strömte jetzt langsam hinein und kondensierte sich zu einer weissen festen Masse im Kölbchen. Als sich eine genügende Menge festes *HCl* angesammelt hatte, öffnete ich *s* wieder und evakuierte aufs neue, wodurch Spuren

mit dem Gase eingetretener Luft beseitigt wurden. Der feste Chlorwasserstoff hat nämlich bei der Temperatur der flüssigen Luft eine so geringe Dampftension, dass mit der Sprengelpumpe ein absolutes Vakuum erhalten werden kann.

Dann wurde der Apparat bei *b* zugeschmolzen und die flüssige Luft weggenommen.

Indem die Temperatur im Kölbchen stieg, schmolz und verdampfte der Chlorwasserstoff und füllte den ganzen Apparat, und also auch das U-Rohr mit dem Barometerrohr, und das überschüssige Gas entwich durch das Quecksilber, in welchem letzteres stand; indem man dieses tiefer oder weniger tief ins Quecksilberreservoir (ein langes, weiteres Rohr) stellte, füllte sich schliesslich die ganze Vorrichtung mit Chlorwasserstoffgas von höherem oder niedrigerem Druck.

Ich machte zwei Reihen Druckbestimmungen, eine, bei welcher ich den Apparat mit HCl-Gas von 1 Atmosphäre füllte, und eine zweite mit Gas von ca. 2 Atmosphären. In letzterm Falle war es notwendig, alle Hähne zu beschweren oder mit der unten beschriebenen Vorrichtung zu versehen.

Nachdem aller flüssige Chlorwasserstoff verdampft war, schloss ich den Hahn *s*, schnitt das Tensimeter wieder vom U-Rohr (vgl. S. 67) los und goss das Quecksilber (in der Kugel) in das Manometerrohr hinein.

2. Weitere Anordnung der Versuche. Am offnen Ende beim Hahn *s* wurde (S. 68 und Fig. 3) ein Ansatzstück wie früher angeschmolzen, welches dieses Mal aber mit zwei Seitenröhren (mit Hähnen) versehen war; durch das eine konnte Luft aus dem Raum zwischen den Manometern entfernt, durch das andere konnte dieselbe hineingepresst werden. Das Ende des Ansatzstückes (*d* der Fig. 3) schmolz ich jetzt unmittelbar am grossen Manometer fest. Um bei dem hohen Drucke dem Losgehen der Hähne vorzubeugen, wurden die Kerne derselben durch die elastische Kraft von zwei Kautschukringen in die Küken festgedrückt; diese Ringe wurden an beiden Seiten des Hahnes, einerseits um das Glasrohr, anderseits um ein senkrecht zum Kern und drehbar angebrachtes kupfernes Stäbchen gelegt; das Öffnen und Schliessen der Hähne wurde dadurch nicht beeinträchtigt.

Weil es jetzt notwendig war, das Volumen konstant zu halten, solange noch kein Dreiphasengleichgewicht eingetreten war, regelte ich den Druck zwischen den Manometern derart, dass das Quecksilber in den Schenkeln des kleinen Manometers stets auf gleicher Höhe stand. Übrigens war die Vorrichtung dieselbe wie früher.

Sehr auffallend zeigte es sich, wie reines und trocknes Chlorwasserstoffgas gleichfalls reines und trocknes Quecksilber sogar in der Nähe von 200° nicht angreift, während, falls nur wenig Feuchtigkeit vorhanden ist, auch bei niedriger Temperatur sofort Einwirkung stattfindet. Das Quecksilber nämlich im kleinen Manometer blieb an der Seite des Kölbchens völlig intakt, jedoch setzte sich im andern Schenkel, wo neben Chlorwasserstoffgas auch feuchte Luft vorhanden war, bald eine Schicht Kalomel ab.

3. Beobachtungen. Es wurden zwei Reihen Beobachtungen gemacht. Weil bei beiden der Apparat gefüllt war mit Chlorwasserstoffgas von einem Drucke, der kleiner war, als der Dreiphasendruck (bei Zimmertemperatur), war nur feste Substanz neben Gas vorhanden, und es würde also anfangs eine Kurve fest—gasförmig bestimmt werden bis an die Temperatur, bei welcher diese die Dreiphasenkurve schneidet. Weil das Maximum dieses Zweiges bei sehr hohen Drucken liegen musste, liess sich erwarten, dass wenigstens bei der ersten Reihe, bei welcher gefüllt war mit Chlorwasserstoffgas von 1 Atm. bei Zimmertemperatur, dieser Durchschnitt bei einer höhern Temperatur als derjenigen des Maximums eintreten würde, und also danach eine Verminderung des Druckes folgen würde, bis sich die feste Phase völlig verflüssigt hatte; bei weiterer Temperaturerhöhung würde eine Kurve flüssig—gasförmig folgen.

Es war erwünscht, in einer Reihe von Beobachtungen einen möglichst grossen Teil der Dreiphasenkurve zu verwirklichen. Dazu sind die folgenden zwei Bedingungen erforderlich: Das Chlorwasserstoffgas muss einen möglichst hohen Druck haben, und die Quantität des salzsauren Anilins muss im Verhältnis zu derjenigen des Chlorwasserstoffes möglichst gross sein.

Bei der ersten Reihe Bestimmungen hatte ich die Absicht, den Lauf der Kurve in der Nähe des Schmelzpunktes kennen zu lernen, nicht aber die, einen Teil bei hohen Drucken zu realisieren, und ich wollte die Füllung derart einrichten, dass die Dreiphasenkurve bei etwa 1·5 Atm. erreicht und bei 0·5 Atm. wieder verlassen werden sollte.

Die Frage jedoch, wieviel Chlorwasserstoffgas und salzsaures Anilin in ein bestimmtes Volumen zusammengebracht werden müssen, um einen bestimmten Teil der Dreiphasenkurve zu realisieren, ist nur für Lösung geeignet, wenn der Lauf dieser Kurve schon bekannt ist, und überdies derjenige der Schmelzpunktskurve der Mischungen von salzsaurem Anilin und flüssigem Chlorwasserstoff, denn nur in solchem Falle ist es möglich, die Temperatur zu kennen, bei welchem die Drei-

phasenkurve verlassen wird (Druck z. B. 0·5 Atm.), und die Zusammensetzung der Flüssigkeit bei dieser Temperatur; und also erst dann ist zu berechnen, wieviel Chlorwasserstoff und salzsaures Anilin beim konstanten Volumen des Tensimeters zu nehmen sind, damit, wenn eben alles sich verflüssigt hat, so viel Chlorwasserstoffgas in die Flüssigkeit aufgenommen worden sei, dass der Druck z. B. 1·5 Atm., bei welchem die Dreiphasenkurve erreicht wurde, sinken konnte bis zu dem andern zuvor gewählten Drucke (0·5 Atm), alles in der Voraussetzung, dass der Dampf nur reinen Chlorwasserstoff enthält, was praktisch auch der Fall ist, wie sich für Temperaturen unterhalb des maximalen Sublimationspunktes aus der Gleichung für das Dissociationsgleichgewicht berechnen lässt.

Weil aber jetzt von den hier erwähnten Teilen jener Kurven nichts bekannt war, wurden als Basis der Berechnung einige nicht allzu unwahrscheinliche Annahmen gemacht und vorausgesetzt, dass die Temperatur bei 0·5 Atm. Druck 1° unterhalb des Schmelzpunktes des salzsauren Anilins lag, und weiter, dass die Schmelzpunktskurve an der Seite des Chlorwasserstoffes und in der Nähe der Zusammensetzung des salzsauren Anilins denselben Lauf hatte, wie an der Seite des Anilins.

Die Ergebnisse dieser Reihe Bestimmungen befinden sich in der Tabelle 5 und werden in der Fig. 5 durch die Kurve BE, die Punkte H_1 und H und die Kurve HJ graphisch dargestellt.

Tabelle 5.

Temperatur	Druck in cm	Dauer der Gleichgewichtseinstellung	Vorhandene Phasen
100°	100·7	5 bis 10 Minuten	$S+G$
120	106·3	„	„
135	110·6	„	„
145	113·6	„	„
160	117·8	„	„
170	120·7	„	„
178	123·0	„	„
185	125	„	„
189·5	126·4	„	„
198·7	103·5	2 Stunden	$S+L+G$
199	69·7	„	„
202	71·8	10 bis 15 Minuten	$L+G$
206	76·3	„	„
210·7	82·8	„	„

Die Kurve fest—gasförmig ist offenbar nicht merklich von einer geraden Linie verschieden, was sich erwarten liess, denn der Dampf

ist fast reines Chlorwasserstoffgas, das unter diesen Umständen den Gesetzen der verdünnten Gase folgt.

Die Punkte bis und mit Einbegriff von 189·5° gehören der Kurve fest—gasförmig; die beiden Punkte bei 198·7 und 199° dagegen der Dreiphasenkurve, welche hier fast senkrecht läuft. Ein grösserer Teil dieser Kurve ist bei dem folgenden Versuche bestimmt worden und gab einen vollständigen Anschluss an das Stück, das sich durch diese Punkte legen lässt.

Dadurch ist auch die Stelle des Punktes E, wo die Kurve fest—gasförmig die Dreiphasenkurve trifft, vollkommen bestimmt. Man braucht nämlich nur die gerade Linie fest—gasförmig zu verlängern, bis dieselbe der Dreiphasenkurve begegnet.

Ein Versuch, um E experimentell zu bestimmen, indem ich von H aus die Temperatur langsam sinken liess, gelang mir nicht. Als nahe an E die Masse zum grössten Teil wieder fest geworden war, wurde eine gebogene Linie gefunden, die unterhalb E auf EB [1]) überging, wie die hier folgende Tabelle zeigt; unter I findet man die experimentell gefundenen Drucke, unter II diejenigen, welche auf der verlängerten geraden Linie liegen.

Temperatur	Druck in cm	
	I	II
197°	121·5	129·0
196	125·0	128·5
195	125·5	128·0
194	126·0	127·5

Die etwas zu niedrigen Drucke auf der Kurve fest—gasförmig EB, können einem Einschluss von Chlorwasserstoffgas durch die sich bildenden Kristalle zugeschrieben werden [2]). Weniger begreiflich ist es, weshalb derselbe den Übergang der Dreiphasenkurve auf EB beeinflusst. Weil bei der folgenden Reihe Beobachtungen eine derartige

[1]) Auch hier (Gleichgewicht: fest—gasförmig) wurden jetzt etwas zu niedrige Drucke (1 und 2 mm) gefunden.

[2]) Dieses Verhalten der kristallisierenden Flüssigkeit trat z. B. deutlich zutage bei Abkühlung der bei 199° total flüssigen Masse; sobald Kristallisation eintrat, entwichen zu gleicher Zeit kleine Blasen Chlorwasserstoffgas, welche jedoch teilweise in der festen Kristallmasse eingeschlossen und zurückgehalten wurden. Beim Öffnen des Tensimeters zeigte sich die erstarrte Masse ganz porös und enthielt sogar mehrere grosse Höhlungen, alles ein Erfolg dieser Gasokklusion. Diese Erscheinung ist also ein Analogon des bekannten „Spratzens des Silbers“ bei Erstarrung aus dem flüssigen Zustand, wobei sich der in demselben gelöste Sauerstoff in Freiheit setzt, und die bekannte Rauheit der Metalloberfläche verursacht.

Biegung der anfangs genau geraden Linie fest—gasförmig eine kleine Strecke vor dem Erreichen der Dreiphasenkurve auch bei steigender Temperatur beobachtet wurde (siehe unten), also ohne dass noch Flüssigkeit dagewesen war, muss noch eine zweite Ursache der abnormalen Drucke anwesend sein. Diese ist nach meiner Meinung die durch den fein verteilten Zustand[1]) erhöhte Löslichkeit des salzsauren Anilins in Chlorwasserstoff, durch welche verfrühte Kondensation eintritt, die eine Druckerniedrigung zur Folge hat[2]).

Unterkühlung war auch jetzt unmöglich. Die Beobachtungsfehler waren ungefähr 0·1° und 0·5 bis 1 mm. Bei dem Dreiphasengleichgewicht variierten die Drucke sehr stark bei kleinen Temperaturschwankungen; die Beobachtungsfehler sind hier in Betreff des Druckes gewiss 0·5 bis 1 cm, was jedoch den Lauf der Dreiphasenkurve sehr wenig beeinflusst.

Bei einer zweiten Reihe von Druckmessungen, mit welcher ich die Verwirklichung eines möglichst grossen Teiles der Dreiphasenkurve auch bei höhern Drucken und womöglich das Erreichen des Maximums beabsichtigte, wurde die Kugel des Kölbchens fast vollständig mit salzsaurem Anilin ausgefüllt und der übrige freie Raum mit Chlorwasserstoffgas von ca. 2 Atm. bei gewöhnlicher Temperatur. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle 6, und in der Fig. 5 sind dieselben graphisch dargestellt durch die Kurven B_1E_1, E_1H_1 und H_1J_1. Alle Drucke wurden bei steigender Temperatur bestimmt.

Die Kurve fest—gasförmig B_1E_1 ist bis nahe an E_1 offenbar wieder eine gerade Linie (E_1 ist durch Verlängerung von B_1E_1 und H_1E_1 erhalten). Bei 185° fängt auch jetzt eine geringe Biegung nach unten an, und bei 188·5° ist der Druckunterschied auf der verlängerten Geraden und auf der experimentell gefundenen Kurve schon 296·3 — 294·5 = 1·8 cm.

Der hier bestimmte Teil der Dreiphasenkurve schliesst sich in befriedigender Weise bei 198·7° dem zuvor erhaltenen Teil an; der Druckunterschied von 0·5 cm liegt innerhalb des Beobachtungsfehlers.

Über die Art und Weise, in welcher der Chlorwasserstoffzweig und der Anilinzweig sich beim Schmelzpunkte anschliessen, besteht jetzt kein Zweifel mehr. Letzterer steigt beim Schmelzpunkt 199·2°

---

[1]) Siehe weiter unten.

[2]) Bei der möglichst grossen Sorge, welche von mir bei der Reinigung der Verbindung und des Chlorwasserstoffes und beim Evakuieren des Apparates nach dem Eintragen der Verbindung und überschüssigen Chlorwasserstoff angewendet worden ist, ist es mir nicht möglich, diese Erscheinung Störungen durch kleine Quantitäten fremder Stoffe zuzuschreiben.

Tabelle 6.

Temperatur	Druck in cm	Dauer der Gleichgewichtseinstellung	Vorhandene Phasen, Bemerkungen
53·2°	198·8	5 bis 15 Min.	$S+G$
64·1	206·0	"	"
74·0	213·4	"	"
88·4	223·8	"	"
94·0	228·0	"	"
113·0	242·3	"	"
124·0	249·9	"	"
136·0	258·8	"	"
145·0	265·0	"	"
155·8	273·2	"	"
165·1	279·8	"	"
176·8	288·0	"	"
185·0	293·0	"	" (?)
188·5	294·5	"	?
192·2	292·7	20 Min.	$S+L+G$ (Feucht. sichtb.)
194·0	280·5	35 Min.	"
195·0	262·8	40 Min.	"
196·0	230·4	1·5 Stunden	"
197·0	194·2	"	"
198·7	104·0	2 Stunden	"
202·3	109·3	10 bis 15 Min.	$L+G$
207·0	116·2	"	"
210·4	122·0	"	"

fast senkrecht, und bei 199° fällt der erste gleichfalls fast vertikal; das Stück zwischen diesen Temperaturen nähert sich also stark einer vertikalen geraden Linie, obgleich auf demselben das Temperaturmaximum liegen muss, welches die Theorie vorausgesagt hat.

Der jetzt bekannte Teil der Dreiphasenkurve ermöglicht es, zwei Punkte der Schmelzpunktskurve ganz nahe am Schmelzpunkt der Verbindung an der Seite des Chlorwasserstoffes durch eine annähernde Berechnung zu bestimmen.

Bei 198·7° der Temperatur, bei welcher alles eben flüssig war (Punkt H_1 der Fig.5), ist so viel überschüssiger Chlorwasserstoff in der Flüssigkeit, als davon mehr im Dampf vorhanden war beim Erreichen der Dreiphasenkurve, als beim Verlassen derselben. Weil der Dampf praktisch reiner Chlorwasserstoff ist, kann bei bekanntem Dampfvolumen diese Quantität leicht berechnet werden[1]).

[1]) Das annähernde konstante Volumen des Tensimeters war diesmal 17·5 ccm; verwendet wurden 7·5 g salzsaures Anilin, dessen spez. Gewicht bei 4° 1·2215 ist

§ 5. **Die Siedepunktskurve.**

Bei den Versuchen zur Bestimmung der Siedepunktskurve der flüssigen Mischungen von Anilin und Chlorwasserstoff hatte sich ergeben, dass dieselbe wegen der Flüchtigkeit des letztern nicht mit Genauigkeit zu bestimmen war, sobald sich der Gehalt 50 Mol.-$^0/_0$ näherte, oder dasselbe übertraf.

Überdies ist die Nähe des Schmelzpunktes des salzsauren Anilins am Siedepunkte desselben Ursache, dass die Siedepunktskurve nicht vervollständigt werden kann an der Seite des Chlorwasserstoffes, und deswegen war die Kenntnis der Dreiphasenkurve notwendig, um den Zusammenhang der Erscheinungen völlig überblicken zu können.

Darum findet diese Kurve erst jetzt ihre Besprechung.

a. Ableitung von p,x- und t,x-Durchschnitte aus den p,t-Kurven in Verbindung mit der Schmelzpunktskurve.

In den Figg. 4 und 5 trifft man ausser der Dreiphasenkurve auch einige Flüssigkeitsdampfkurven wie FA und F_1A_1 an; die Punkte, in welchen dieselben mit der Dreiphasenkurve zusammenhängen, sind solche, in welchen die feste Phase eben verschwunden ist.

Wenn, wie es bei den obenerwähnten Versuchen der Fall war, das Dampfvolumen sehr klein ist, kann man annehmen, dass den ganzen Lauf dieser Kurven entlang, die Zusammensetzung der Flüssigkeit fast unverändert und also derjenigen der Lösung gleich bleibt, welche eben mit der Verbindung gesättigt ist in dem Punkte, wo diese Kurve sich der Dreiphasenkurve anschliesst.

Die Zusammensetzung jener Lösungen ist für die verschiedenen Punkte der Dreiphasenkurve abzuleiten aus der früher bestimmten Schmelzpunktskurve und ist überdies für die Punkte H und H_1 (S. 80) durch Berechnung gefunden.

Wenn man nun weiter annimmt, dass auch die Flüssigkeit-Dampfkurven, die nicht bestimmt worden sind, gleich wie die vier hier be-

---

(Schröder, Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 1613). Angenommen wurde, dass das spez. Gewicht der flüssigen Mischung bei 198·7° 1 war; folglich der freie Dampfraum bei jener Temperatur 10 ccm; der Druck war 104 cm. Man findet dann für die ganze Menge HCl im Dampf 0·013 g. Für dieses HCl findet man z. B. bei 53·2° und 198 cm (vgl. die Tabelle), bei welchem das spez. Gewicht des Salzes auf 1·2 taxiert ist, 0·040 g. Die Differenz 0·027 g ist also in der Flüssigkeit absorbiert worden, und die Zusammensetzung war also 49·7 Mol.-$^0/_0$ (siehe Tabelle 1 und Fig. 1).

In derselben Weise liess sich für die Zusammensetzung der flüssigen Phase in H bei 199° berechnen 49·8 Mol.-$^0/_0$.

stimmten, über ihre ganze Ausdehnung nahezu parallel sind, dann lässt sich in den Figg. 4 und 5 ein ganzes Netz von derartigen Kurven mit ziemlich grosser Annäherung ziehen.

Zieht man nun durch die so erhaltene Figur auf einer bestimmten Höhe, übereinstimmend mit einem bestimmten Druck, eine horizontale Linie oder bei einer bestimmten Abszisse, übereinstimmend mit einer bestimmten Temperatur, eine vertikale Linie, dann liegen die Schnittpunkte davon mit obengenannten Flüssigkeit-Dampfkurven, resp. auf der t,x-Kurve (Siedepunktskurve) jenes bestimmten Druckes und auf der p,x-Kurve jener bestimmten Temperatur. Kombiniert man jetzt diese Drucke, resp. Temperaturen mit der bekannten Zusammensetzung der Flüssigkeiten (Schmelzpunktskurve), so kann man auch die p,x- und t,x-Kurven konstruieren.

Weil die Kenntnis dieser Kurven die grösste Bedeutung hat in der Umgegend des Schmelzpunktes der Verbindung, und überdies für diese Stellen die Ableitung aus den p,t-Figuren mit der grössten Genauigkeit geschehen kann, habe ich die p,x-Kurve für die Temperatur 200° und die t,x-Kurve für den Druck 22·5 cm abgeleitet, denn diese sind sehr wenig verschieden von dem Druck und der Temperatur des Schmelzpunktes F. Die in der obengenannten Weise erhaltenen Daten habe ich in der Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7.

Zusammensetzung in Mol.-% Anilin	Dampfdruck in cm bei 200°	Siedepunkt bei 22·5 cm	
53	27·6	193·6°	
52	23·0	199·5	
51·5	20·3	202·5	
51·2	18·5	205·0	
51·0	17·9	205·8	
50·6	17·9	205·8	
50·5	18·5	205·0	
50·2	20·3	202·5	
50	23·0	199·5	
49·8	70·2	ca. 135	metastabil
49·7	160·2	ca. 100	metastabil

Die p,x-Kurve und die t,x-Kurve, welche hieraus konstruiert worden sind, findet man in den Figg. 7 und 8.

Beide Kurven stellen Flüssigkeitskurven dar, von welchen die Zusammensetzung der zugehörigen Dämpfe unbekannt ist. Allein, es lässt sich nach Analogie mit andern Beispielen erwarten, dass wegen des sehr ausgesprochenen Minimums in der p,x- und Maximums in der t,x-Kurve die Zusammensetzungen der zugehörigen Dämpfe sich an beiden Seiten

des Minimums, resp. Maximums schnell von derjenigen der Flüssigkeit entfernen werden.

Die Flüssigkeit mit minimalem Druck bei 200° und mit maximalem Siedepunkt bei 22·5 cm hat die Zusammensetzung: 50·8 Mol.-% Anilin, welche also sehr wenig von derjenigen der Verbindung verschieden ist. Weil aber Druck, resp. Temperatur an der *HCl*-Seite schnell steigen, resp. sinken, ist der Unterschied zwischen minimalem Druck und maximalem Siedepunkt mit diesen Punkten für 50 Mol.-% **sehr beträchtlich**; die Drucke sind resp. 17·7 und 23 cm, die Siedepunkte 206 und 199·5°.

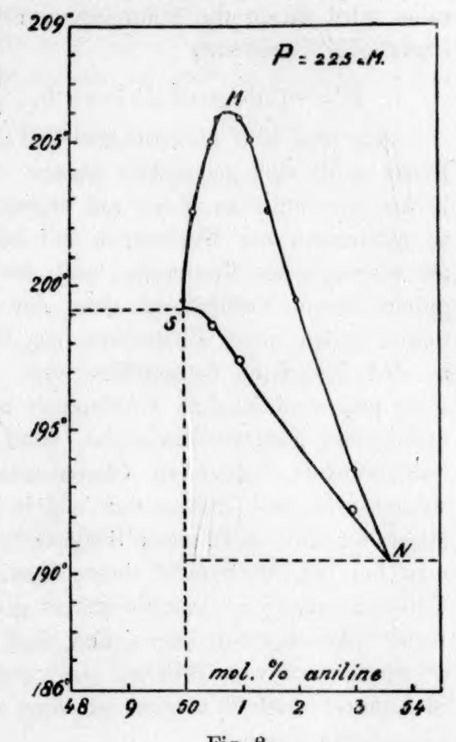


Fig. 7. Fig. 8.

Weil bei 200° die Verbindung neben keinerlei Dampf existieren kann, würde die p,x-Figur sich so weit fortsetzen können, als Flüssigkeiten möglich sind, d. h. an der Seite des Anilins bis zu Anilin und an der Seite des Chlorwasserstoffes bis zu dem **kritischen Druck** bei 200°.

In betreff der t,x-Figur setzt sich die Siedepunktskurve der Flüssigkeit an der Seite des Anilins nicht weiter fort als bis 190·5° und 53·6 Mol.-% Anilin, weil hier die feste Verbindung auftritt; an der andern Seite bis 199·2° und 50 Mol.-% Anilin, weil der gewählte Druck fast dem Schmelzpunktsdruck der reinen Verbindung gleich ist,

und also die Siedepunktskurve gerade bei 50% endigt. Die Siedepunkte der Gemische von 49·8 und 49·7 Mol.-% Anilin der Tabelle sind durch Verlängerung der Kurven IH und I_1H_1 erhalten und also nicht zu realisieren; die Lösungen würden übersättigt sein; ihre Lage ist nur roh approximativ bestimmt.

In Fig. 8 tritt ein derartiges abgeschlossenes Flüssigkeitsgebiet auf, wie ich in meiner ersten Mitteilung[1]) abgeleitet habe; dasselbe wird durch die Schmelzpunktskurve SN und die Siedepunktskurve SMN begrenzt.

b. Die Siedepunktskurve bei atmosphärischem Druck.

Aus dem hier konstruierten Teil der Siedepunktskurve bei 22·5 cm Druck stellt sich schon klar heraus, dass es nicht möglich sein wird, in der gewöhnlichen Weise auf experimentellem Wege die Siedepunkte zu bestimmen von Mischungen mit höherm Gehalt an Chlorwasserstoff als derjenige des Maximums, und also auch nicht den Siedepunkt der geschmolzenen Verbindung, denn der koexistierende Dampf enthält in diesen Fällen einen Überschuss von Chlorwasserstoff, der schon nahe an dem Maximum beträchtlich wird. Weil diese Komponente wegen ihrer ausserordentlichen Flüchtigkeit nicht durch Kondensation in das Siedegefäss zurückzuführen ist, wird schon bei kurzem Sieden ein beträchtlicher Betrag an Chlorwasserstoff aus der Flüssigkeit entwichen sein, und letztere sich bald in Zusammensetzung derjenigen der Mischung mit maximalem Siedepunkt genähert haben. Je nachdem man bei höherm Drucke sieden lässt, wobei also die totale Quantität Chlorwasserstoff im Dampfe um so grösser ist, wird in derselben Zeit mehr Chlorwassertoff entweichen, und der eigentliche Siedepunkt noch schwieriger zu verwirklichen sein; sogar wird dann schon, bevor der Siedepunkt erreicht worden ist, eine merkliche Menge Chlorwassertoff verschwunden sein.

Dies stimmt ganz mit dem Ergebnisse der Versuche bei atmosphärischem Druck überein.

Sublimiertes salzsaures Anilin fing bei schnellem Erwärmen schon bei 230 bis 235° zu sieden an, aber die Temperatur stieg sehr schnell, sogar dermassen, dass keine zuverlässigen Beobachtungen möglich waren, bis 240° und darauf langsam bis 244·4°. Dieser Punkt ist, wie alle in der Literatur angegebenen, nicht der Siedepunkt des salzsauren Anilins, sondern nahezu derjenige der unveränderlich siedenden Mischung.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 440 (1909).

Die Zusammensetzung dieser Mischung liess sich durch Zusätze kleiner Mengen Anilin bestimmen (Tabelle 8 und Fig. 9). Der Siedepunkt erhöhte sich dadurch zu einem Maximum von 244·8° bei einer Zusammensetzung von **51** Mol.-% Anilin. Da ich zur Darstellung dieser Gemische immer frisches salzsaures Anilin anwendete und diesem das überschüssige Anilin zusetzte, sind diese Zahlen unzweifelhaft richtig. Nur der Siedepunkt bei 50·5 Mol.-% Anilin ist wegen oben erwähnter Ursache unsicher.

Aus der Kurve *HI* (Fig. 5) zeigt sich, dass der Siedepunkt bei 76 cm der dort vorhandenen Flüssigkeit bei 206° liegt, während sich

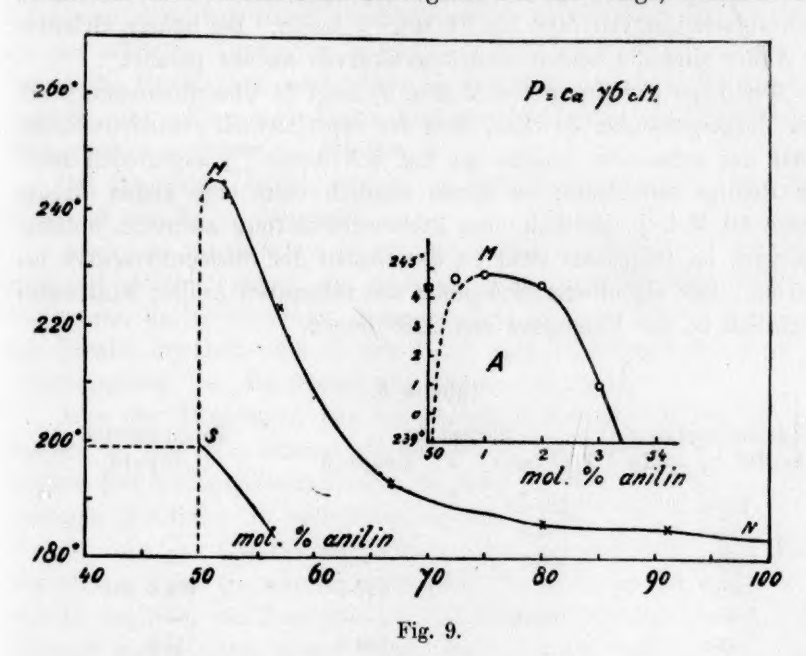


Fig. 9.

aus der Dreiphasenkurve und der Schmelzpunktskurve die zugehörige Zusammensetzung 49·8 Mol.-% ableiten lässt. Also kann auch an der Chlorwasserstoffseite ein Punkt der Siedepunktskurve bei atmosphärischem Druck aus den frühern Daten abgeleitet werden.

Der höchste Gehalt an Chlorwasserstoff, welchen die bei 1 Atm. siedende Flüssigkeit haben kann, ist derjenige der mit salzsaurem Anilin gesättigten Lösung, mit andern Worten, der flüssigen Phase auf der Dreiphasenkurve bei 1 Atm. (d. i. etwas höher als der Punkt *H*); Lösungen mit mehr Chlorwasserstoff würden bei ihrem Siedepunkte übersättigt sein. Dieser Punkt ist also der Endpunkt der möglichen

Siedepunkte an der Chlorwasserstoffseite (in Fig. 9 der Punkt *S*). Die Siedepunktskurve steigt von dort aus nach höherm Anilingehalt sehr steil; man betrachte dazu die Fig. 9, in welcher auch die bald zu erwähnenden Siedepunkte bis an reinem Anilin aufgenommen sind.

Aus der Fig. 9 *A*, in welcher die Siedepunktskurve in derselben Skala gezeichnet worden ist wie diejenige in der Fig. 8, zeigt sich deutlich, dass das Maximum weniger scharf ist als bei 22·5 cm Druck; diese einigermassen geänderte Gestalt der Kurve beweist, dass die Voraussetzung des parallelen Laufes der Flüssigkeit — Dampfkurven bei höhern Temperaturen nicht zutrifft; deswegen hat sich das Maximum auch verschoben von 50·8 bis 51 Mol.-% Anilin. Bei höhern Gehalten an Anilin sind die beiden Siedepunktskurven nahezu parallel.

Die Lage der Kurve *SMN* (Fig. 9) zeigt in Übereinstimmung mit dem Vorhergehenden deutlich, dass der experimentell gefundene Siedepunkt des salzsauren Anilins (in Fig. 9 *A* durch □ angegeben) nicht der richtige sein kann; es würde nämlich dann eine kleine Strecke hinter 50 Mol.-% plötzlich eine Richtungsänderung auftreten müssen, was ganz im Gegensatz steht zu der Gestalt der Siedepunktskurve bei 22·5 cm. Der eigentliche Siedepunkt des salzsauren Anilins wird wahrscheinlich in der Umgegend von 220° liegen.

Tabelle 8.

Zusammensetzung in Mol.-% Anilin	Siedepunkt Tiebackx	Siedepunkt Leopold	Barometerstand (Leopold)
100·0	183·6°	—	—
90·9	184·8	—	—
80·0	186·0	—	—
68·7	—	191·4°	754·5 mm
66·7	193·0	—	—
65·8	—	194·0	754·5 „
57·7	—	218·0	753·0 „
57.2	223·0	—	— „
53·0	—	241·0	756·7 „
52·6	242·0	—	— „
52·0	—	244·5	752·6 „
51·0	—	(Max.) 244·8	„ „
50·5	—	244·6(?)	„ „
50·0	—	ca. 220·0	— „
49·8	—	206·0	760·0 „

Ausser für Zusammensetzungen in der Nähe des Maximums wurden auch für höhere Gehalte an Anilin bei atmosphärischem Drucke

mehrere Siedepunkte bestimmt. Die Einrichtung der Versuche war hier ebenso wie bei den oben erwähnten Fällen folgende:

Die Flüssigkeit wurde durch auswendiges Erwärmen zum Sieden gebracht. Die Mischung befand sich in einem weiten Reagensrohr mit Anschützthermometer, welches mit einem mit langem Glasrohr (Luftkühler) versehenen Kork geschlossen war. Das Reagensrohr war umgeben von einem zweiten Rohr, das oben mit einem durchlöcherten Kork versehen war, in welchen das Reagensrohr passte. — Das Erwärmen geschah auf einer mit einer Asbestplatte bedeckten Kupfergaze. In die Asbestplatte waren nämlich einige Löcher gemacht; auf einem derselben stand das Reagensrohr und war an dieser Stelle mit der erhitzten Kupfergaze in Berührung; die andern Löcher ermöglichten die Erwärmung des Luftmantels zwischen Reagensrohr und dem äussern Rohr. Eine sehr kleine Flamme war schon ausreichend, die Flüssigkeit zum Sieden zu bringen.

Die Ergebnisse findet man in der Tabelle 8; graphisch sind dieselben in der Fig. 9 dargestellt.

Auch hier waren schon früher einige Punkte von Herrn Tiebackx bestimmt worden; jedoch die wichtige Frage, nämlich die Lage des Maximums, hat er unberührt gelassen. Ich habe auch seine Zahlen in der Tabelle erwähnt, und in der Figur sind dieselben durch × × × wiedergegeben; den Barometerstand hat er nicht notiert.

Was die Mischungen von salzsaurem Anilin und Chlorwasserstoff betrifft, so sind von diesen, wie schon erwähnt wurde, nur für einen kleinen Teil Siedepunktsbestimmungen möglich, weil schon die bei 199° siedende Mischung an salzsaurem Anilin gesättigt ist (Punkt S der Fig. 9). An der Chlorwasserstoffseite liegt schliesslich bei sehr tiefer Temperatur noch ein zweiter Siedepunkt der gesättigten Lösung, nämlich in der Nähe des Siedepunktes von flüssigem Chlorwasserstoff. Ein Versuch zeigte, dass dieser Punkt bei —84 bis —83° liegt. Weil nach Mc Intosh und Steele[1]) der Siedepunkt des reinen Chlorwasserstoffes —82·9° ist, muss diese gesättigte Lösung des salzsauren Anilins jedenfalls sehr verdünnt sein.

Die geringe Löslichkeit bei jener tiefen Temperatur stimmt mit dem Verlauf der Schmelzpunktskurve (Fig. 1) überein; der Teil der Siedepunktskurve, der bei tiefern Temperaturen zu verwirklichen ist, ist also äusserst klein.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **73**, 450—453.

Zusammenfassung.

1. Die Bestimmung der Schmelzpunktskurve zeigte, dass die Dissociation des geschmolzenen salzsauren Anilins relativ noch gering ist, jedoch beträchtlicher als diejenige des Chloraläthylalkoholats.

Keine andere Verbindung als das bekannte salzsaure Anilin gelangte zur Abscheidung.

2. Die flüssigen Mischungen des salzsauren Anilins und Chlorwasserstoffes zeigten ein kleines Entmischungsgebiet (Gebiet beschränkter Mischbarkeit), welches jedoch ausserhalb der Temperaturen und Konzentrationen fällt, bei welchem sich die feste Verbindung abscheidet. Die Entmischung findet statt bei Gemischen mit einem sehr kleinen Anilingehalt, und die Mischbarkeit nimmt ab bei Temperaturerhöhung.

Das Temperaturminimum dieses Gebietes, hier zu gleicher Zeit kritischer Endpunkt, liegt bei 5·3 Mol.-% Anilin und 10·5°. Die obere Schicht und Dampf werden kritisch bei 51·1°, gleichfalls einem kritischen Endpunkte. Das Gebiet der zwei flüssigen Schichten existiert also nur zwischen 10·5 und 51·1°.

Die kritische Temperatur der obern Schicht ist niedriger als diejenige des reinen Chlorwasserstoffes ($T_K = 51{\cdot}25$ bis 52·3°). Also wird die kritische Temperatur des Chlorwasserstoffes durch Zusatz von Spuren Anilin erniedrigt.

3. Die Siedepunktskurve liess sich für einen Druck, der wenig vom Schmelzpunktsdruck verschieden ist, aus der Dreiphasen- und der Schmelzkurve durch Konstruktion ableiten. Das Maximum liegt an der Seite des Anilins bei ca. 50·8 Mol.-% Anilin und ca. 7° oberhalb des Siedepunktes des salzsauren Anilins.

Experimentell wurde nachgewiesen, dass der maximale Siedepunkt bei atmosphärischem Druck bei ca. 51 Mol.-% Anilin liegt. Ausser von dieser unveränderlich siedenden Mischung konnten wegen der ausserordentlichen Flüchtigkeit des Chlorwasserstoffes nur die Siedepunkte von Mischungen mit mehr Anilin bestimmt werden. Vom salzsauren Anilin selber ist experimentell in der gewöhnlichen Weise kein Siedepunkt zu bestimmen, weil ein Teil des Chlorwasserstoffes augenblicklich entweicht, und alsbald die unveränderlich siedende Mischung erhalten wird.

Die Dampfdruckkurve des salzsauren Anilins wurde bestimmt und ihr Anschluss an die Dreiphasenkurve.

Hier liegen maximaler Sublimationspunkt G und Schmelzpunkt F deutlich auseinander, nämlich:

$$T_G = 198^0; \quad P_G = 16{\cdot}2 \text{ cm.}$$
$$T_F = 199{\cdot}2^0; \quad P_F = 19{\cdot}4 \text{ „}$$

Im maximalen Sublimationspunkt berührt, in Übereinstimmung mit der Theorie, die Sublimationskurve die Dreiphasenkurve; im Schmelzpunkte ist der Verlauf der Kurve beinahe vertikal.

Die Dreiphasenkurve wurde bestimmt resp. mit überschüssigem Anilin und überschüssigem Chlorwasserstoff in der flüssigen Phase.

Der erste Zweig zeigt ein Maximum bei:

$$T_2 = 175^0 \text{ und } P = 29{\cdot}2 \text{ cm},$$

und ein Minimum bei:

$$T_1 = 197{\cdot}5^0 \text{ und } P = 16{\cdot}0 \text{ cm},$$

und schliesst sich darauf beim maximalen Sublimationspunkt an den mit reinem salzsauren Anilin erhaltenen Teil der Dreiphasenkurve an.

Zwar liegt das Minimum und der maximale Sublimationspunkt nahe zusammen, und ist vor allem der Temperaturunterschied des letztern und des Schmelzpunktes gering, jedoch ist ihre Existenz mit Gewissheit nachgewiesen.

Die Ursache dieser kleinen Abstände liegt in dem relativ noch geringen Dissociationsgrad des flüssigen salzsauren Anilins.

Das Maximum im Zweige mit Chlorwasserstoffüberschuss in der Flüssigkeit wurde wegen seines hohen Druckes nicht bestimmt. Dagegen wurde dieser Zweig bei einer Reihe Temperaturen oberhalb des Maximums verwirklicht.

Denen, die mir mit ihrer Erfahrung bei dieser Arbeit behilflich gewesen sind, spreche ich auch hier meinen besten Dank aus. Am meisten bin ich meinem verstorbenen Lehrer, Prof. Bakhuis Roozeboom, verpflichtet für seinen freundschaftlichen Rat und seine beseelende Anregung.

Amsterdam, Chemisches Laboratorium der Universität, September 1906.
Wageningen, November 1908.

Über die Eigenschaften der Lösungen bei ihrer kritischen Lösungstemperatur.

Von

A. Schükarew.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 9. 09.)

In meinem frühern Aufsatz unter dem Titel: „Über die innere Energie gelöster Stoffe“ [1]), habe ich gezeigt, dass die innere oder potentielle Energie der Wasser—Phenollösungen bei ihrer kritischen Lösungstemperatur (69°) als additive Summe zweier Grössen dargestellt werden kann:

$$E = E_W + n E_{Ph},$$

wo E_W die innere Energie von einem g-Molekül Wasser bedeutet, welche Grösse man der für reines Wasser gleich annimmt, E_{Ph} die innere Energie von einem g-Molekül gelösten Phenols und n deren Anzahl auf ein Molekül Wasser bezeichnen.

Die heutige Untersuchung enthält die Bestätigung dieser Regelmässigkeit für andere Flüssigkeitspaare. Dieser Umstand gibt Anlass, bei dieser Temperatur auch in andern Eigenschaften der Lösungen gewisse Einfachheiten zu erwarten. Ich war darum genötigt, den frühern Plan der Untersuchung zu erweitern und die Bestimmungen der Dampfspannung, der Kapillarkonstante, des kubischen Ausdehnungskoeffizienten und schliesslich das Gesamtvolumen für verschiedene Flüssigkeitspaare bei dieser Temperatur zu unternehmen. Die Erwartung ist völlig bestätigt.

Im Anschluss daran habe ich auch die Beeinflussung einer dritten Komponente auf die kritische Lösungstemperatur der Propionitril—Wasserlösungen untersucht.

Obgleich diese Frage neuerdings von Timmerman [2]) bearbeitet wurde, scheint es mir doch, dass neue Angaben dazu nicht überflüssig

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 308 (1897).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 601 (1908).

sind, umso mehr, als Timmerman selbst zeigt[1]), dass einzelne seiner Zahlen nicht zu gute Übereinstimmung zeigen. Ich unternahm diesen Teil der Untersuchung bereits, als ich die Arbeit von Timmerman noch nicht kannte; jetzt wird sie nicht weiter fortgesetzt werden.

Die potentielle oder innere Energie der Lösungen.

Die Arbeitsmethode war die frühere. Es wurden folgende Flüssigkeitspaare untersucht: Acetylaceton—Wasser, Propionitril—Wasser, Resorcin—Benzol, Propionitril—$NaCl$-Lösung.

Alle Körper waren sorgfältig gereinigt und analysiert.

Acetylaceton	H = 8·31%	statt 8·00%	Siedep. konst. um 136°
	C = 60·14%	„ 60·00%	
Propionitril	H = 9·17%	„ 9·09%	„ „ „ 98°
	C = 65·13%	„ 65·45%	
Resorcin	H = 5·76%	„ 5·45%	Schmelzp. 110°
	C = 65·26%	„ 65·45%	

Benzol war mit P_2O_5 überdestilliert, der Siedepunkt war vollkommen konstant.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

S = die Gesamtwärme, welche ein Gramm der Lösung bei der Abkühlung von T bis 20° (Temperatur des Kalorimeters) abgibt;

Q_{T-20} = diese Grösse auf solche Menge der Lösung berechnet, welche ein g-Molekül Wasser enthält;

$Q-q$ = die innere oder potentielle Energie des im Wasser gelösten Stoffes im Intervalle $T-20$;

pro Mol = dieselbe Grösse auf g-Moleküle berechnet;

V_M = das Volumen der Lösung, welches ein g-Molekül des gelösten Stoffes enthält.

Die Lösungen der beigefügten Flüssigkeitspaare scheiden sich bei 20° fast vollkommen, daher bedürfen die S-Grössen keiner Korrektur bezüglich der nachträglichen Separationswärme. Das haben die unmittelbaren Bestimmungen bestätigt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 58, 134 (1907).

Tabelle 1.

Acetylaceton + Wasser.

100° $p_1 = 18\,.\,80 \cdot 0{\cdot}997 = 1436$

Nr.	% Acet.	S	S Mittel	H_2O	$C_5H_8O_2$	$H_2O+C_5H_8O_2$	Spez. G. 100°	V_{100}	Q_{100-20}	$Q-q$	pro Mol Acet.	$\frac{1}{V_M}$
1	89·34	49·12 48·72	48·97	18	150·9	168·9	0·80	211	8256	6820	4040	7·14
2	82·0	53·52 53·44	53·48	18	81·9	99·9	0·87	115	5338	3902	4760	7·05
3	76·80	55·52 55·44	55·48	18	59·1	77·1	0·89	86·6	4277	2841	4800	6·82
4	65·24	60·64 60·88	60·76	18	33·7	51·7	0·915	56·5	3147	1711	5070	5·97
5	52·52	65·52 66·07	65·79	18	19·9	37·9	0·920	41·22	2493	1057	5300	4·83
6	21·91	73·90 73·43	73·66	18	5·06	23·06	0·935	24·66	1695	259	5120	2·05
7	13·30	75·60 75·52	75·56	18	2·75	20·75	0·938	22·12	1570	134	4870	1·21

Tabelle 2.

88° $q_1 = 18\,.\,68 \cdot 0{\cdot}99 = 1224$

Nr.	% Acet.	S	S Mittel	H_2O	$C_5H_8O_2$	$H_2O+C_5H_8O_2$	Spez. G. 88°	V_{88}	Q_{88-20}	$Q-q_1$	pro Mol Acet.	$\frac{1}{V_M}$
1	—	40·33 40·20	40·26	18	150·9	168·9	0·81	208·5	6800	5576	3700	7·24
2	—	44·95 45·57	45·26	18	81·9	99·9	0·88	113·5	4517	3293	4020	7·20
3	—	46·38 46·79	46·58	18	59·1	77·1	0·91	84·8	3564	2370	4010	6·97
4	—	49·72 50·74	50·23	18	33·7	51·7	0·92	56·2	2598	1374	4070	6·00
5	—	54·94 54·94 54·20	54·69	18	19·9	37·9	0·93	41·2	2073	849	4260	4·85
6	—	62·10 62·30	62·20	18	5·06	23·06	0·94	24·5	1434	210	4150	2·06
7	—	63·86 64·60	64·23	18	2·75	20·75	0·95	21·8	1333	109	3960	1·25

Tabelle 3.

Propionitril + Wasser.

153° $q_1 = 18 . 133 . 1{\cdot}009 = 2416$

Nr.	% Nitr.	S	S Mittel	H_2O	C_2H_5CN	$H_2O + C_2H_5CN$	Q_{153-20}	$Q - q_1$	pro Mol Nitr.
1	85·60	94·84 93·92	94·33	18	107	125·0	11790	9374	4820
2	74·30	102·8 102·4	102·6	18	52·0	70·0	7178	4762	5040
3	64·66	109·3 109·8	109·5	18	32·9	50·9	5577	3161	5280
4	50·88	116·65 117·57	117·11	18	18·64	36·64	4288	1872	5520
5	20·20	128·20 129·4	128·8	18	5·69	23·69	3050	634	6130
6	18·90	129·8 130·8	130·3	18	4·19	22·19	2892	476	6250
7	11·0	131·1 132·45	131·77	18	2·23	20·23	2667	251	6190

Tabelle 4.

135° $q_1 = 18 . 115 . 1{\cdot}008 = 2087$

Nr.	% Nitr.	S	S Mittel	H_2O	C_2H_5CN	$H_2O + C_2H_5CN$	Q_{133-20}	$Q - q_1$	pro Mol Nitr.
1	—	83·95 84·40	84·17	18	107·0	125·0	10525	8438	4340
2	—	91·65 91·42	91·53	18	52·0	70·0	6420	4333	4580
3	—	97·62 97·74	97·67	18	32·9	50·9	4270	2883	4820
4	—	105·1 104·65	104·87	18	18·64	36·64	3842	1755	5180
5	—	113·7 114·4	114·0	18	5·69	23·69	2703	616	5950
6	—	115·35 115·65	115·50	18	4·19	22·19	2565	478	6270
7	—	115·80 115·25	115·52	18	2·23	20·23	2338	251	6190

Tabelle 5.

112° $q_1 = 181 . 92 . 1{\cdot}003 = 1661$

Nr.	% Nitr.	S	S Mittel	H_2O	C_2H_5CN	$H_2O+C_2H_5CN$	Q_{112-20}	$Q-q_1$	pro Mol Nitr.
1	—	63·02 63·02	63·02	18	107	125	7846	6185	3180
2	—	70·75 71·10	70·92	18	52·0	70·0	4965	3303	3490
3	—	74·05 74·42	74·23	18	32·9	50·9	3778	2117	3530
4	—	79·57 79·86	79·72	18	18·64	36·64	2919	1258	3710
5	—	86·30 85·1	85·70	18	5·69	23·69	2029	368	3560
6	—	88·32 87·96	88·14	18	4·19	22·19	1948	287	3770
7	—	89·14 89·60	89·37	18	2·23	20·23	1807	146	3600

Tabelle 6.

Resorcin + Benzol.

110° $q_1 = 78 . 90 . 0{\cdot}440 = 4090$

Nr.	% Resor.	S	S Mittel	C_6H_6	$C_6H_6O_2$	$C_6H_6+C_6H_6O_2$	Q_{110-20}	$Q-q_1$	pro Mol Resor.
1	81·88	73·16	73·16	78	351·7	429·7	31430	28340	8880
2	72·50	68·84 69·56	63·20	78	205·4	283·4	19600	16510	8860
3	62·08	63·80 63·80	63·80	78	99·1	177·1	11300	8210	9110
4	45·40	59·12 59·21	59·16	78	64·8	142·8	8396	5306	9010
5	39·89	57·50 56·60	57·05	78	51·76	129·7	7390	4300	9140
6	22·41	50·58 50·94	50·76	78	22·53	100·5	5100	2010	9810

Tabelle 7.

Propionitril + *NaCl*-Lösung (1 Mol : 100 H_2O).

147° $q_1 = 2360$

Nr.	% Nitr.	S	S Mittel	Lös. *NaCl*	Nitr.	Lös. + Nitr.	Q_{142-20}	$Q-q_1$	pro Mol Nitr.
1	74·26	98·40 98·92	98·66	18·58	58·03	76·61	7590	5230	4950
2	60·27	108·05 108·05	108·0	18·58	28·17	46·75	5060	2700	5270
3	42·24	117·8 118·2	118·0	18·58	13·57	32·15	3800	1440	5800
4	31·83	121·8 121·0	121·4	18·58	8·63	27·21	3315	955	6000
5	21·10	124·8 124·6	124·7	18·58	4·96	23·54	2935	575	6370
6	13·70	125·9 126·0	126·0	18·58	2·79	21·37	2693	330	6560

Setzt man die $\frac{1}{V_M}$ Grössen, oder prozentische Zusammensetzungen als Abszissen und die molekularen $Q-q$-Grössen als Ordinaten, so bekommt man folgende Kurven:

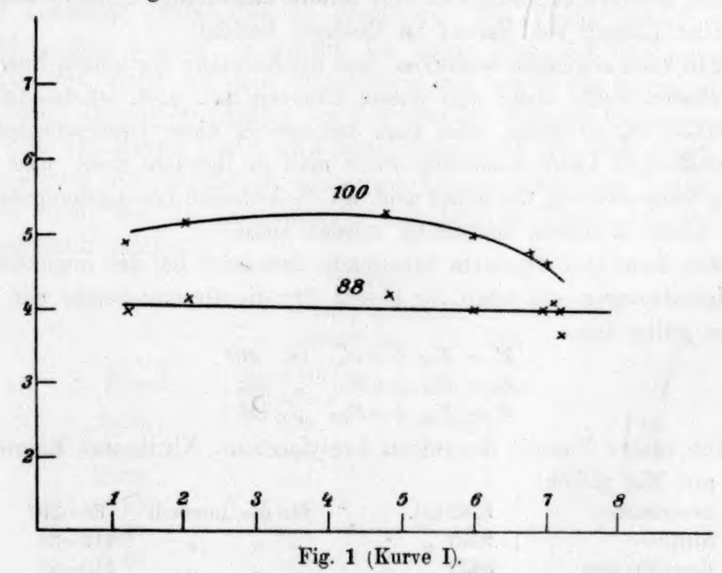


Fig. 1 (Kurve I).

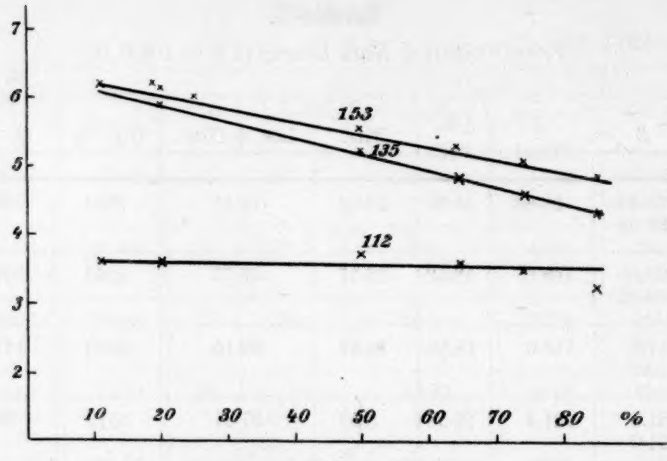


Fig. 2 (Kurven II).

Sie stimmen vollkommen mit den Kurven für Wasser-Phenollösungen überein und zeigen, dass die potentielle Energie der gelösten Körper bei ihrer kritischen Lösungstemperatur als Konstante betrachtet werden kann. Etwas schlechter stimmt mit dieser Regel das Resorcin, aber die Versuche mit den Resorcin-Benzollösungen gehören zu den schwierigen. Tatsächlich scheiden sich sehr oft diese Lösungen beim Abkühlen in dem Kolorimeter nicht ganz in reines Benzol und festes Resorcin, sondern es bildet sich eine untere dickflüssige Schicht, welche aus einer Lösung von Benzol im Resorcin besteht.

Man kann allgemein bemerken, dass die Konstanz der innern Energie der gelösten Stoffe obere und untere Grenzen hat; doch ist das Intervall 80—15°/₀ so gross, dass man keineswegs diese Gesetzmässigkeit vernachlässigen kann, besonders wenn man in Betracht zieht, dass bei andern Temperaturen, die höher sind, als die kritische Lösungstemperatur, keine solche Konstanz beobachtet werden kann.

Man kann also allgemein behaupten, dass auch bei den angeführten Flüssigkeitspaaren ein additives Gesetz für die Gesamtenergie der Lösungen gültig ist.

$$E = E_W + nE_{Ac} \quad \text{bei } 88^0$$
$$E = E_W + nE_{Nt} \quad \text{„ } 112$$
$$E = E_{B_2} + nE_{Rs} \quad \text{„ } 110$$

Die innere Energie des reinen Acetylacetons, Nitrils und Resorcins habe pro Mol gleich:

Acetylaceton	3380 kal.	für das Intervall	88—20°
Nitril	2770 „	„ „ „	112—20
Resorcin, fest	3632 „	„ „ „	110—20

gefunden, woraus man die Lösungswärme dieser Körper bei den kritischen Lösungstemperaturen gleich:

— 640 kal. Acetylaceton,
— 780 „ Propionitril,
— 5370 „ Resorcin

findet.

Die Schmelzwärme des Resorcins habe ich aus unmittelbaren Bestimmungen gleich — 2296 gefunden.

Wie man leicht aus der Tabelle 7 ersehen kann, hat die aufgestellte Gesetzmässigkeit für den Fall der Propionitril-$NaCl$-Wasserlösung keine Gültigkeit mehr.

Die Kapillarkonstante bei der kritischen Lösungstemperatur.

Die innere Energie der Flüssigkeiten steht allgemein in naher Beziehung mit ihrer Oberflächenenergie und dadurch auch mit der Kapillarkonstante. Darum ist natürlich nach Erhalt der oben angeführten Resultate die Untersuchung in dieser Richtung fortzusetzen.

Die Methode bestand darin, dass eine gut kalibrierte Kapillarröhre (von einem zerbrochenen Thermometer) mit einem Glasmantel umgeben wurde, welcher im obern Teile den Rückflusskühler hatte und im untern Teile mit Asbestpapier und Eisendrahtspiralen umkleidet war; das letztere diente, um mittels elektrischen Stromes die im Mantel enthaltene Flüssigkeit ins Sieden zu bringen und dadurch die Kapillare auf konstante Temperatur zu erwärmen. Die kleine Schale mit der untersuchten Lösung, in welche das untere Ende der Kapillare eingesenkt war, stand auf dem Wasserbade und wurde ein wenig über die kritische Lösungstemperatur des betreffenden Flüssigkeitspaares erhitzt.

In den Mantel wurde ein Flüssigkeitsgemisch gebracht, dessen Siedetemperatur der gegebenen kritischen Lösungstemperatur genau gleich war; somit war die aufgestiegene Kapillarsäule genau bis auf diese Temperatur erhitzt.

Tabelle 8.

Phenol + Wasser.

$r = 0.06126$ mm. $T = 69^{\circ}$.

% Phenol	Spez. Gew. d. Lös. s	H. Kap. Anst.	rsH
20·93	0·99	125·7	7·62
30·35	0·99	127·0	7·70
55·70	1·01	127·3	7·87
60·90	1·01	126·1	7·80
70·68	1·01	123·8	7·66
81·52	1·02	125·8	7·86

Tabelle 9.

Acetylaceton + Wasser.

$r = 0{\cdot}06126$. $T = 88^{\circ}$.

% Acet	Spez. Gew. d. Lös. s	H. Kap. Anst.	rsH
20·07	0·94	122	7·02
28·75	0·94	120·2	6·92
39·85	0·93	122	6·95
48·88	0·93	123	7·01
60·42	0·92	123·4	6·95
69·47	0·91	121·3	6.76
80·00	0·88	120·1	6·47

Es sind nur Phenol-Wasser- und Acetylaceton-Wasserlösungen untersucht worden.

Wie man aus den Tabellen 8 und 9 leicht ersehen kann, erweist sich die Kapillarkonstante $= rsH$ der Lösungen bei der kritischen Lösungstemperatur als eine unabhängige Konstante von der Konzentration der Lösungen.

Die Dampfspannung bei der kritischen Lösungstemperatur.

Mit der Frage über die Dampfspannung der Lösungen bei ihrer kritischen Lösungstemperatur beschäftigte sich noch W. Alexejew[1]); neuerdings arbeitete in diesem Gebiete v. d. Lee[2]), welcher die Dampfspannung der Wasser-Phenollösungen im Intervalle 75—85° nach der dynamischen Methode bestimmte. Die Resultate seiner Untersuchung kommen denen, welche ich bekommen habe, sehr nahe.

Zu meinen Bestimmungen der Dampfspannung der Lösungen benutzte ich die unten beschriebene statische Methode, welche mir gestattet hat, die Messungen fast genau bei der kritischen Lösungstemperatur durchzuführen.

Mein Apparat bestand aus folgenden Teilen: Die Barometerröhre A von 1·5 cm Durchmesser ist unten offen und nach oben mit dem dreimal gebogenen Kapillarrohre a versehen, welches einen Quecksilberverschluss bildet. Nach oben ist das Kapillarrohr mit dem Kügelchen m versehen, welches weiter durch die Röhre n und K zum Hahne p und der Kugel l führt. Die Kugel l steht mit einem Windkessel und der Wasserluftpumpe in Verbindung. Der obere Teil der Röhre A ist von dem Glasmantel B umgeben, welcher im obern Teile einen Rückflusskühler C hat und im untern Teile mit Asbestpapier und der Eisendrahtspirale ZZ umgeben ist.

[1]) Journ. d. russ. chem. Ges. **17**, 56.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 628 (1900).

Dieser Mantel ist zur Hälfte mit Flüssigkeit D gefüllt, welche durch Betätigung des Stromes in ZZ zum Sieden gebracht werden kann und den obern Teil der Röhre A auf konstante Temperatur erhitzt. Die letztere liest man an dem Thermometer T ab.

Der untere Teil der Röhre A ist in ein Quecksilberbad eingetaucht. Das letztere besteht aus einer Eisenröhre, 80 cm lang, auf welche oben eine emaillierte eiserne Schale eingeschraubt ist.

Neben A taucht in diese Schale das untere Ende des Quecksilberbarometers.

Die Arbeitsmethode mit diesem Apparate ist die folgende:

Man bringt die Wasserluftpumpe zur Wirkung, evakuiert den Windkessel und lässt das Quecksilber in der Röhre A ansteigen. Wenn dieses Ansteigen beendigt ist, und das Quecksilber das Niveau der Flüssigkeit D erreicht, so schliesst man den Strom, bringt die Flüssigkeit zum Sieden und entfernt damit die Spuren Luft aus dem Quecksilber. Nach einigen Minuten schaltet man die Wasserluftpumpe ab und lässt den Apparat nur mit dem evakuierten Windkessel in Verbindung bleiben. Dann taucht man die Röhre A in das Bad, bis sie ganz, samt mit Röhrchen a, m, n, K und einem Teil der Kugel l, mit Quecksilber gefüllt ist.

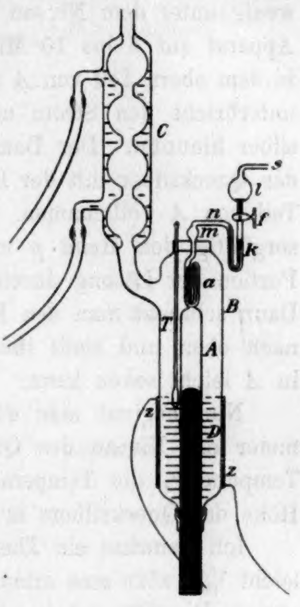


Fig. 3.

Dann schliesst man den Hahn p zu und hebt die Röhre A nach oben. Das Quecksilber sinkt und stellt sich so ein, wie es in der Figur angegeben ist. Im obern Teile von A ist nun ein Vakuum, was man durch den Vergleich mit dem nebenstehenden Barometer kontrolliert. Ist es noch nicht vollständig, so wiederholt man die Operation der Füllung A.

Man führt nun die untersuchte Lösung in die Röhre A von unten mit einer besondern Spritze ein, welche der für medizinische Injektionen gebräuchlichen gleich ist, mit dem Unterschiede, dass sie statt der Nadel eine nach oben gebogene Glaskapillare hat. Vor dem Eintauchen dieser Spritze in die Lösung muss sie und auch die Lösung bedeutend über die kritische Lösungstemperatur des betreffenden Flüssigkeitspaares erhitzt werden, damit die abgenommene Lösungsmenge beim Einführen in A ganz homogen bleibt.

Nach dem Einführen der Lösung lässt man A sofort in das Quecksilber herunter und stellt so ein, dass die eingeführte Lösung ein wenig unter dem Niveau der Flüssigkeit D steht. Man lässt nun den Apparat auf 5 bis 10 Minuten stehen, um alle Luft aus der Lösung in dem obern Teil von A zu entfernen. Dann macht man folgendes: man unterbricht den Strom und taucht rasch den Apparat in das Quecksilber hinunter. Der Dampf der Lösung kondensiert sich sofort in A, das Quecksilber mit der Lösung steigt nach oben und erfüllt den obern Teil von A vollkommen. Man taucht den Apparat noch tiefer, öffnet sorgfältig den Hahn p und lässt das Luftbläschen mit einer kleinen Portion der Lösung durch a, m und n in das Kügelchen l übertreten. Dann schliesst man den Hahn, stellt den Strom an, hebt den Apparat nach oben und stellt ihn so, dass man das Niveau des Quecksilbers in A leicht sehen kann.

Nun beginnt man die Messungen, indem man mit dem Kathetometer das Niveau des Quecksilbers im Barometer abliest, dann seine Temperatur, die Temperatur des Dampfmantels und schliesslich die Höhe des Quecksilbers in A bestimmt.

Ich benutzte ein Thermometer T, welches in $^1/_5{}^0$ geteilt war und leicht $^1/_{50}{}^0$ abzulesen erlaubte, doch ist eine so grosse Genauigkeit nicht nötig. Die Flüssigkeitsmischungen, welche ich gebrauchte, um in B die gewünschte Temperatur einzustellen, ergaben keine grössere Konstanz der Siedetemperatur, auch bei sehr guter Arbeit des Rückkühlers, als 0·1°, was leider Schwankungen der Dampfspannung um 2 bis 4 mm verursachen kann.

Darum muss man diese Ablesungen des Niveaus in A oft wiederholen und das Mittel aus solchen, welche möglichst konstanter Temperatur entsprechen, nehmen.

Die untersuchte Dampfspannung erhält man direkt als Differenz der Niveauhöhe des Barometers und der Röhre A. Die Korrekturen waren folgende: der Teil des Quecksilbers in A, welcher mit dem Mantel B umgeben ist, war in allen Versuchen = 10 cm; seine Temperatur ist der des Mantels gleich; die Korrektur aus seiner Ausdehnung muss man zur beobachteten Differenz addieren. Die Temperatur des untern Teiles in A setzte ich gleich der des nebenstehenden Barometers. Die nach oben korrigierte Niveaudifferenz reduzierte ich auf 0° gemäss der Temperatur des Barometers. Diese Methode wurde im Laufe der Untersuchung vielfach mit Wasser und einigen andern Flüssigkeiten geprüft; einige von diesen Messungen sind in den Tabellen 10 bis 13 angeführt.

Tabelle 10.

Phenol + Wasser. $T = 69°$.

% Phenol Wasser	P 223·0 mm. Nach Tab. 223·4	Schwankungen
11·90	223·7	0·2
20·48	224·2	0·5
30·41	224·0	1·0
40·19	224·2	0·5
48·21	222·0	0·7
57·14	224·3	0·7
70·72	224·2	1·0
80·89	211·3	0·4
96·76	175·5	1·7

Tabelle 11.

Acetylaceton + Wasser. $T = 91·2°$.

% Acet. Wasser	P $t = 89°$; 504 mm	Schwankungen
11·77	637·0	0·7
19·56	638·4	0·8
24·12	642·2	3·0
39·14	648·0	0·5
51·60	647·6	2·5
59·22	649·2	1·5
74·14	648·0	1·5
80·08	646·0	1·0
Reines Acet.	186·3	—

Tabelle 12.

Hexan + Methylalkohol. $T = 43·8°$.

Hexan: Siedep. 69°, spez. Gew. bei 17° 0·6632; Analyse $C:H = 5·128$, theor. 5·142.
Methylalkohol (Aceton frei) mit *Na* überdestilliert. Siedep. konst.

% Acet. Methylalkohol	P 290·8; 288·6 Reg.	Schwankungen
16·3	509	2·0
21·4	529	1·0
31·05	539	0·5
45·21	554	0·5
66·30	556	1·5
67·84	557	2·7
74·50	547	1·5
82·70	550	1·0
Reines Hexan	309·5	

Tabelle 13.

Nikotin + Wasser. $T = 59{\cdot}6^{\circ}$.

Dieses Flüssigkeitspaar hat zwei kritische Lösungstemperaturen: die untere 60° und die obere 210°. Ich habe die Dampfspannung nur für die untere kritische Lösungstemperatur bestimmt. Nikotin von Kahlbaum war im Strom des CO_2 überdestilliert worden. Seine Siedetemperatur war konstant 248°. Es war eine helle, farblose Flüssigkeit.

% Nikotin	P	Schwankungen
17·22	137·5	0·3
26·71	133·4	1·0
48·90	131·5	0·8
49·46	132·6	0·2
59·20	135·7	0·5
60·46	130·0	1·5
72·28	138·1	2·0
82·10	132·1	0·7

Die Betrachtung dieser Tabellen lässt folgende Schlüsse ziehen.

1. Die Kurven der Dampfspannung für Flüssigkeitspaare mit oberer kritischer Temperatur haben bei dieser ein abgeflachtes Maximum, welches sie für sehr grosses Intervall der Konzentrationen (20—80%) in eine Gerade parallel der Abszissenachse überführt.

2. Daher ist die Dampfspannung in diesem Intervall eine von der Konzentration der Lösung unabhängige Grösse.

3. Die Dampfspannung der Lösungen für diese Flüssigkeitspaare ist allgemein grösser, als die der flüchtigern Komponente; die Differenz steigt bis 200 mm.

4. Die Dampfspannung der Lösungen von Nikotin in Wasser bleibt bei ihrer untern kritischen Temperatur ebenso konstant im Intervall 17—82% an Nikotin. Die Dampfspannung des Wassers ist bei dieser Temperatur grösser als die der Lösungen.

Die kubische Ausdehnung und das Volumen der Lösungen bei ihrer kritischen Lösungstemperatur.

In dieser Richtung habe ich leider bis jetzt nur ein Paar Flüssigkeiten untersucht; nämlich Acetylaceton und Wasser, da die andern Flüssigkeitspaare eine kritische Lösungstemperatur haben, welche höher als die Siedetemperatur der Komponenten liegt und diesem Teil der Untersuchung grosse Schwierigkeiten darbietet. Nur Phenol-Wasserlösungen waren noch zugänglich, aber diese beiden Körper besitzen ziemlich gleiche spez. Gewichte und sind daher für die Untersuchung ungünstig.

Auch die Messungen mit den Acetylaceton-Wasserlösungen waren nicht leicht durchzuführen, da man in das heisse Dilatometer die über ihre kritische Lösungstemperatur erhitzte Lösung einführen musste. Dazu brauchte ich eine besondere Pipette, welche in der Fig. 4 angegeben ist. Sie enthält in A die abgewogenen Mengen beider Flüssigkeiten und wird in siedendem Wasser bis 100° erhitzt. Nach gutem Vermischen ihres Inhaltes führt man das Röhrchen b durch den Hals des Dilatometers, welches von Wasserdampf umgeben ist, verursacht in A einen kleinen Überdruck und führt damit die nötige Menge der noch homogenen Acetylaceton-Wasserlösung über.

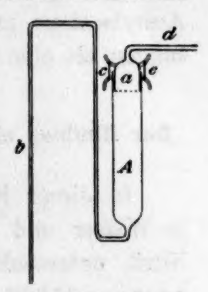


Fig. 4.

Nach dem Wegnehmen der Pipette und Einstellen des Niveaus der Lösung im Dilatometer auf seine obere Teilung nimmt man letzteres rasch aus dem Dampfbade und setzt es in den Thermostat von 80°, wo man es abkühlen lässt.

Tabelle 14.

Temp. 90—100°.

% Acethylacetat	β
15·69	0·000822
25·15	0·000812
37·12	0·000860
50·00	0·000813
64·76	0·000857
79·10	0·000973
Reines Acetylacetat	0·001144

Wie man leicht aus der Tabelle 14 ersehen kann, haben die Acetylaceton-Wasserlösungen in der Nähe ihrer kritischen Lösungstemperatur einen fast konstanten kubischen Ausdehnungskoeffizienten, welcher zwischen dem Ausdehnungskoeffizienten der beiden Komponenten liegt. Die parallelen Wägungen des Dilatometers lassen die Volumina der Lösungen des Acetylacetons im Wasser bestimmen und sie mit der Summe der Volumina der beiden Komponenten vergleichen.

Tabelle 15.

% Acet.	v = Vol. von 1 g d. Lös.	v_1 = Vol. des Acet.	v_2 = Vol. d. Wassers	$v_1 + v_2$	$v - v_1 - v_2 = d$	d : % Acet.
79·1	1·1014	1·0931	0·2164	1·3095	0·2081	0·268
64·7	1·0858	0·8941	0·3655	1·2596	0·1738	0·268
37·1	1·0664	0·5127	0·6513	1·1640	0·0976	0·263
25·1	1·0621	0·3468	0·7756	1·2424	0·0603	0·240
15·7	1·0584	0·2169	0·8729	1·0898	0·0314	0·200
100	1·3819					

Wie man leicht aus der Tabelle 15 ersehen kann, ist die Kontraktion beim Lösen des Acetylacetons im Wasser bei der kritischen Lösungstemperatur ziemlich bedeutend. Sie ist dem Prozentgehalt des Acetylacetons proportional, daher kann man die Volumina dieser Lösungen als eine additive Summe zweier Grössen darstellen:

$$v = v_W + v_{Ac}.$$

Der Einfluss einer dritten Komponente auf die kritische Lösungstemperatur.

In dieser Beziehung wurden nur die Lösungen von Propionitril in Wasser und nur bei einer Konzentration, 0·540 Wasser auf 0·460 Nitril, untersucht. Für diese Konzentration war die Mischungstemperatur = 110·2° gefunden; diese Konzentration liegt der kritischen ziemlich nahe.

Die Methode der Bestimmung war folgende. Kleine Glasröhrchen waren mit einigen Milligrammen der dritten Komponente beschickt, mittels zweier kleinen Pipetten mit Wasser und Nitril gefüllt und dann zugeschmolzen. Die Mengen des Wassers und Nitrils waren nur einmal durch Wägung bestimmt.

Die zugeschmolzenen Röhrchen waren in einem Ölbade erhitzt, welches mit Rührer versehen war und durch den Strom erhitzt wurde. Nach dem Verschwinden der Trennungsgrenze zwischen beiden Flüssigkeiten in die Röhre nimmt man sie rasch aus dem Bade heraus, vermischt ihren Inhalt, setzt sie nochmals in das Bad und beobachtet mit dem Fernrohr den Moment der Nebelerscheinung. Die beobachteten Erhöhungen der kritischen Lösungstemperatur unter dem Einflusse der dritten Komponente sind sehr gross; die Molekularerhöhung ist genügend konstant.

Tabelle 16.

NaCl.

Mol.-%	Beob. Erhöhung	Δt	Δt : Mol.-%
0·157	117	6·8	43·31
	116·9		
0·566	131	20·8	36·75
0·215	119·2	9·0	41·90
0·271	121·6	11·4	42·10
	121·6		
0·739	137·2	27·0	36·50
	137·1		
1·066	149·2	39·0	36·60
	149·2		
1·375	163	52·8	38·40
2·002	183·3	73·1	36.50
		Mittel	39·0

Tabelle 17.

KBr.

Mol.-%	t	Δt	Δt : Mol.-%
0·135	114·5	4·3	31·85
0·244	117·75	7·5	30·75
0·320	120·0	9·8	30·60
0·482	124·40	14·2	29·47
0·560	125·5	15·3	27·30
0·680	129·25	19·0	27·94
0·850	133·0	22·8	26·80
		Mittel	29·2

Tabelle 18.

Manit.

Mol.-%	t	Δt	Δt : Mol.-%
0·130	111·7	1·5	11·1
0·366	116·7	6·5	17·6
0·523	117·0	6·8	12·9
0·587	118·7	8·5	14·4
0·789	121·0	10·8	13·4
	121·02		
1·385	128·5	18·3	13·3
	128·5		
1·090	127·0	16·8	15·3
1·480	129·0	18·8	12·8
1·640	133·0	22·8	13·8
1·860	135·5	25·3	13·5
		Mittel	13·8

Tabelle 19.

Rohrzucker.

Mol.-%	t	Δt	Δt : Mol.-%
0·312	120·0	9·8	31·4
0·438	123·35	13·15	29·9
0·687	129·8	19·6	28·5
0·628	128·0	17·8	28·3
0·930	136·2	26·0	27·9
1·260	144·5	34·3	27·2
	144·5		
		Mittel	28·9

Tabelle 20.

KNO_3.

Mol.-%	t	Δt	Δt : Mol.-%
0·166	113·2	3·0	18·07
0·231	114·0	3·8	16·40
0·287	114·2	4·0	13·95
0·330	115·0	4·8	14·54

Mol.-%	t	Δt	Δt : Mol.-%
0·402	117·2	7·0	17·40
0·577	119·8	9·6	16·60
0·676	122·5	12·3	18·20
0·726	123·0	12·8	17·63
1·120	129·0	18·8	16·70
		Mittei	16·60

Tabelle 21.

NaNO$_3$.

Mol.-%	t	Δt	Δt : Mol.-%
0·506	118·0	7·8	15·4
0·511	118·0	7·8	15·2
0·703	120·5	10·3	14·6
0·767	122·5	12·3	16·0
		Mittel	15·3

Tabelle 22.

NH$_4$*Cl*.

Mol.-%	t	Δt	Δt : Mol.-%
0·590	127·2	17·0	28·80
0·566	127·0	16·8	29·67
0·685	132·5	22·3	32·50
0·742	131·5	21·3	28·70
0·872	133·0	22·8	26·15
1·060	145·0	34·8	32·50
		Mittel	29·7

Tabelle 23.

B(OH)$_3$.

Mol.-%	t	Δt
0·469	109·8	0
0·626	109·8	0
0·983	109·9	0
1·090	110·2	0
1·867	109·5	0
2·145	109·5	0

Tabelle 24.

Oxalsäure mit 2 Mol. des Wassers.

Mol.-%	t	Δt
0·198	109·5	0
0·370	109·5	0
0·423	109·0	0
0·563	108·0	0
0·767	109·0	0
0·913	109·5	0
1·375	109·5	0

Tabelle 25.

Oxalsaures Kalium.

Mol.-%	t	Δt	Δt : Mol.-%
0·190	124·2	14·0	129
0·154	129·2	19·0	123
0·217	137·6	27·4	124
0·254	138·6	28·4	112
0·272	143·6	33·4	123
0·290	143·9	33·7	116
		Mittel	121

Tabelle 26.

Salicylsäure.

Mol.-%	t	Δt
0·130	110·2	0
0·256	110·2	0
0·370	110·2	0
0·405	110·2	0
0·408	110·2	0
0·505	110·2	0

Tabelle 27.

Citronensäure.

Mol.-%	t	Δt
0·092	110·0	0
0·122	110·0	0
0·179	109·8	0
0·228	109·8	0
0·246	109·7	0
0·317	109·0	0

Tabelle 28.

System Propionitril + Wasser.

Dritte Komponente	Mol. Erhöhung	Dritte Komponente	Mol. Erhöhung
$NaCl$	30·0	NH_4Cl	29·7
KBr	29·2	$B(OH)_3$	0
Mannit	13.8	Oxalsäure	0
Rohrzucker	28·9	Oxalsaures Kalium	121
KNO_3	16·6	Salicylsäure	0
$NaNO_3$	15·3	Citronensäure	0

Wie man aus der Zusammenstellung in Tabelle 28 ersehen kann, zeigt die molekulare Erhöhung keine besondere Regelmässigkeit. Die Nichtelektrolyte, wie Rohrzucker, verursachen dieselbe Erhöhung wie typische Elektrolyte, z. B. KB, CH_4Cl. Borsäure, Oxalsäure, Salicylsäure und Citronensäure verursachen fast keine Erhöhung, dagegen Kaliumoxalat eine enorme.

Zusammenfassung.

Stellt man die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen, so gelangt man zu folgenden Schlüssen:

1. Die kritische Lösungstemperatur zweier Flüssigkeiten stellt eine ausgezeichnete Temperatur dar; viele Eigenschaften der Lösungen zeigen dort einfache Gesetzmässigkeiten.

2. In solcher Beziehung kann man allgemein diese Eigenschaften oder Koeffizienten in zwei Gruppen teilen: solche, welche von den in das System eintretenden Massen abhängig sind, und solche, welche allgemein von diesen Massen unabhängig sind.

3. Für erstere gilt allgemein das additive Gesetz:

$$E = E_{I} + E_{II},$$

$$V = V_{I} + V_{II},$$

wo E die Energie und V das Volumen bedeuten.

4. Für die zweite Gruppe gilt in sehr weiten Konzentrationsgrenzen ein Konstanzgesetz, z. B.:

$$P = \text{konst.},$$
$$\alpha = \text{konst.},$$
$$\beta = \text{konst.},$$

wo P den Dampfdruck, α die Kapillarkonstante und β den Ausdehnungskoeffizienten bedeuten.

5. Der letzte Umstand nähert die Lösungen bei ihrer kritischen Lösungstemperatur (und wahrscheinlich in ihrer Nachbarschaft) den typischen, chemischen Verbindungen und lässt sie als eine Zwischenstufe zwischen gewöhnlichen Lösungen und den letzten betrachten.

6. Darum scheint es, dass die alte Idee Berthollets von der Existenz solcher Verbindungen, welche konstante Eigenschaften bei variabler Zusammensetzung haben, nicht ganz falsch war.

Moskau, Universität, Term. Laborat. von Prof. Luginin.
September 1909.

Gleichgewichte in quaternären Systemen.

Das System: Lithiumsulfat—Ammoniumsulfat—Ferrosulfat und Wasser.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 10. 09.)

I. Einleitung.

Die in diesem System bei 30° bestimmten Gleichgewichte sind in Fig. 1 dargestellt; es geben die Punkte W, Fe, NH_4 und Li die Komponenten Wasser, Ferrosulfat, Ammoniumsulfat und Lithiumsulfat an; die Figur ist eine orthogonale Projektion der räumlichen Darstellung auf der Seitenebene $Fe.NH_4.Li$ des Tetraeders[1]).

Bevor wir jedoch das quaternäre System in Betracht ziehen, werden wir erst die ternären Systeme:

Wasser—Lithiumsulfat—Ammoniumsulfat
Wasser—Lithiumsulfat—Ferrosulfat
Wasser—Ammoniumsulfat—Ferrosulfat

erörtern.

II. Das ternäre System: Wasser—Lithiumsulfat—Ammoniumsulfat bei 30°.

Die in diesem System auftretenden Gleichgewichte sind bei der Besprechung des quaternären Systeme[2]): Wasser—Äthylalkohol—Lithiumsulfat—Ammoniumsulfat schon erörtert. So treten $(NH_4)_2SO_4$, $Li_2SO_4.H_2O$ und das Doppelsalz $Li_2SO_4.(NH_4)_2SO_4. = D_{Li}$ als feste Phasen auf. Das Hydrat $Li_2SO_4.H_2O$ ist durch Punkt Li_1 auf Kante $W.Li$, das Doppelsalz D_{Li} durch Punkt D_{Li} auf Kante $Li.NH_4$ des Tetraeders dargestellt.

Die Isotherme besteht somit aus drei in der Seitenebene $W.Li.NH_4$ gelegenen Kurven; cf ist die Sättigungskurve des $(NH_4)_2SO_4$, be diejenige

---

[1]) F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 563 (1909).
[2]) F. A. H. Schreinemakers, Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 641 (1907).

des $Li_2SO_2 . H_2O$, und eqf stellt die mit D_{Li} gesättigten Lösungen dar. Da die Gerade WD_{Li} die Sättigungskurve des Doppelsalzes in q schneidet, so stellt q die mit dem Doppelsalz gesättigte wässerige Lösung dar.

III. Das ternäre System: Wasser—Lithiumsulfat—Ferrosulfat bei 30°.

Herr J. F. L. Rendler hat die in diesem System bei 30° auftretenden Gleichgewichte bestimmt; da sich kein Doppelsalz bildet, so treten nur die zwei Hydrate: $Li_2SO_4 . H_2O$ und $FeSO_4 . 7 H_2O$ als feste Phasen auf; das erste ist durch Li_1, das zweite durch Fe_7 auf Kante $W.Fe$ des Tetraeders angegeben.

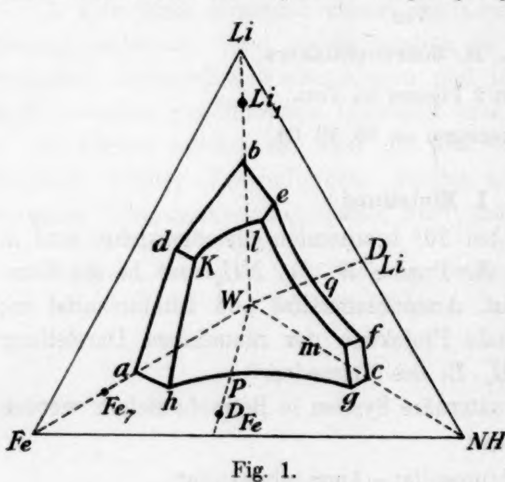


Fig. 1.

Die Isotherme besteht somit aus nur zwei in der Seitenebene $W . Li . Fe$ gelegenen Kurven; bd stellt die mit $Li_2SO_4 . H_2O$, ad die mit $FeSO_4 . 7 H_2O$ gesättigten Lösungen dar; der Schnittpunkt d ist die mit den zwei Hydraten zugleich gesättigte Lösung.

In Tabelle 1 findet man die Zusammensetzungen der Lösungen und der ursprünglichen Komplexe zusammengestellt, so dass man hieraus die Zusammensetzung der festen Stoffe ableiten kann.

Tabelle 1.

Zusammensetzungen in Gewichtsprozenten bei 30°

der Lösung		des Komplexes		feste Phase
% $FeSO_4$	% Li_2SO_4	% $FeSO_4$	% Li_2SO_4	
24·87	0	—	—	$FeSO_4 . 7 H_2O$
22·45	4·00	28	3	„
21·15	5·58	27	5	„
18·79	11·16	23	10	„
16·51	15·81	20	15	„
16·18	16·52	18	18	$FeSO_4 . 7 H_2O + Li_2SO_4 H_2O$
16·04	16·49	14	22	„ + „
15·39	16·80	20	22	$Li_2SO_4 . H_2O$
12·68	18·31	12	20	„
5·32	22·15	5	28	„
3·74	23·15	3	34·6	„
0	25·1	—	—	

IV. Das ternäre System: Wasser—Ammoniumsulfat—Ferrosulfat bei 30°.

Herr G. J. van Meurs hat die in diesem System bei 30° auftretenden Gleichgewichte bestimmt; ausser dem $(NH_4)S_2O_4$ und $FeSO_4 . 7 H_2O$ tritt noch das Doppelsalz $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6 H_2O = D_{Fe}$ als feste Phase auf, so dass die Isotherme aus drei Sättigungskurven besteht. Die mit $(NH_4)_2SO_4$ gesättigten Lösungen sind durch *cg*, die mit $FeSO_4 . 7 H_2O$ gesättigten durch *ah* und die mit dem Doppelsalz D_{Fe} gesättigten durch *hpg* dargestellt. Lösung *h* ist zugleich mit Doppelsalz und $FeSO_4 . 7 H_2O$, Lösung *g* zugleich mit Doppelsalz und $(NH_4)_2SO_4$ gesättigt. Da die Gerade $W . D_{Fe}$ die Sättigungskurve *hpg* schneidet, so ist das Doppelsalz in Wasser ohne Zersetzung löslich; diese reine wässerige, durch *p* dargestellte Lösung enthält 13·13% $FeSO_4$ und 11·45% $(NH_4)_2SO_4$.

In Tabelle 2 findet man die Zusammensetzungen der Lösungen und ihre entsprechenden Reste zusammengestellt.

Tabelle 2.

Zusammensetzungen in Gewichtsprozenten bei 30°

der Lösung		des Restes		Feste Phase
% $FeSO_4$	% $(NH_4)_2SO_4$	% $FeSO_4$	% $(NH_4)_2SO_4$	
24·90	0	—	—	$FeSO_4 . 7 H_2O$
25·24	5·24	40·91	2·52	„
25·22	5·93	38·81	8·15	$FeSO_4 . 7 H_2O + D_{Fe}$
25·26	5·89	36·56	16·45	„ + „
23·59	6·44	34·60	26·65	D_{Fe}
17·64	8·90	33·19	26·96	„
13·13	11·45	—	—	„
7·95	16·29	28·76	28·35	„
5·70	19·64	33·15	31·57	„
1·72	34·24	28·02	34·19	„
0·79	43·86	14·14	45·12	$(NH_4)_2SO_4 + D_{Fe}$
0·79	43·90	—	—	„ + „
0	44·27	—	—	$(NH_4)_2SO_4$

V. Das quaternäre System bei 30°.

Da in diesem System $(NH_4)_2SO_4$, $Li_2SO_4 . H_2O$, $FeSO_4 . 7 H_2O$, $Li_2SO_4 . (NH_4)_2SO_4 = D_{Li}$ und $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6 H_2O = D_{Fe}$ als feste Phasen auftreten, so findet man in der räumlichen Darstellung auch die entsprechenden Sättigungsflächen. Es ist:

adkh	die Sättigungsfläche	des		$FeSO_4 . 7 H_2O$
bdkle	„	„	„	$Li_2SO_4 . H_2O$
cfmg	„	„	„	$(NH_4)_2SO_4$
eqfml	„	„	„	D_{Li}
gmlkhp	„	„	„	D_{Fe}

Die Schnittkurven der Sättigungsflächen stellen die mit zwei festen Stoffen gesättigten Lösungen dar; es sind also die Sättigungskurven; es ist:

dk die Sättigungskurve von $FeSO_4 . 7H_2O + Li_2SO_4 . H_2O$
hk „ „ „ $FeSO_4 . 7H_2O + D_{Fe}$
kl „ „ „ $Li_2SO_4 . H_2O + D_{Fe}$
le „ „ „ $Li_2SO_4 . H_2O + D_{Li}$
lm „ „ „ $D_{Li} + D_{Fe}$
mf „ „ „ $(NH_4)_2SO_4 + D_{Li}$
mg „ „ „ $(NH_4)_2SO_4 + D_{Fe}$

Weiter hat man noch die drei Lösungen *k*, *l* und *m* jede mit drei festen Stoffen gesättigt; es ist:

k der Sättigungspunkt von $FeSO_4 . 7H_2O + Li_2SO_4 . H_2O + D_{Fe}$
l „ „ „ $Li_2SO_4 . H_2O + D_{Fe} + D_{Li}$
m „ „ „ $(NH_4)_2SO_4 + D_{Fe} + D_{Li}$

Die Lage der Sättigungskurven und -punkte ist mit Hilfe der in Tabelle 3 zusammengestellten Bestimmungen leicht zu zeichnen; die Zusammensetzungen der entsprechenden Reste sind ebenfalls bestimmt und mit Hilfe dieser die Zusammensetzungen der festen Phasen zu ermitteln; ich habe diese Bestimmungen jedoch nicht aufgenommen.

Tabelle 3.

Zusammensetzungen in Gewichtsprozenten bei 30°

% $FeSO_4$	% Li_2SO_4	% $(NH_4)_2SO_4$	
16·1	16·5	0	Punkt *d*
16·36	16·25	2·36	Kurve *dk*
16·85	15·62	4·82	Punkt *k*
25·22	0	5·93	Punkt *h*
22·79	3·44	5·20	Kurve *hk*
21·56	6·03	5·45	Kurve *hk*
19·40	8·05	4·89	Kurve *hk*
16·85	15·61	4·82	Punkt *k*
0·79	0	43·86	Punkt *g*
0·72	3·36	41·96	Kurve *gm*
0·61	6·23	40·48	Punkt *m*
0	6·59	39·55	Punkt *f*
0·61	6·23	40·48	Punkt *m*
0·61	6·23	40·48	Punkt *m*
0·64	6·85	38·60	Kurve *ml*
1·19	10·61	28·50	Kurve *ml*
2·15	15·24	19·82	Kurve *ml*
3·17	18·05	14·84	Kurve *ml*
4·15	20·03	12·32	Punkt *l*

% $FeSO_4$	% Li_2SO_4	% $(NH_4)_2SO_4$	
4·15	20·03	12·32	Punkt *l*
1·76	21·18	12·65	Kurve *le*
0	21·88	12·46	Punkt *e*
16·85	15·61	4·82	Punkt *k*
12·97	17·36	5·86	Kurve *kl*
8·85	18·87	7·84	Kurve *kl*
6·37	19·61	9·32	Kurve *kl*
4·15	20·03	12·32	Punkt *l*

In Tabelle 4 findet man die Zusammensetzungen einiger mit nur einem festen Stoff gesättigten Lösungen und ihre entsprechenden Reste; die mit $FeSO_4 . 7 H_2O$ gesättigte Lösung stellt also einen Punkt der Sättigungsfläche *adkh*, die mit $Li_2SO_4 . H_2O$ gesättigte einen Punkt von *bdkle* und die mit $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6 H_2O$ gesättigte einen Punkt der Fläche *hklmg* dar.

Tabelle 4.

Zusammensetzungen in Gewichtsprozenten bei 30°

% $FeSO_4$	% Li_2SO_4	% $(NH_4)_2SO_4$	% $FeSO_4$	% Li_2SO_4	% $(NH_4)_2SO_4$	Fester Stoff
20·21	7·38	2·13	43·99	2·45	0·79	$FeSO_4, 7 H_2O$
7·62	20·86	2·48	2·43	65·25	1·01	$Li_2SO_4 . H_2O$
11·67	11·22	8·14	30·79	3·20	26·50	D_{Fe}

Es stellt sich bei einer Betrachtung der Figur sofort heraus, dass $FeSO_4 . 7 H_2O$ neben $LiSO_4 . H_2O$ und D_{Fe} bestehen kann, jedoch nicht neben $(NH_4)_2SO_4$ und D_{Li}; $Li_2SO_4 . H_2O$ neben $FeSO_4 . 7 H_2O$, D_{Fe} und D_{Li} jedoch nicht neben $(NH_4)_2SO_4$; $(NH_4)_2SO_2$ neben D_{Li} und D_{Fe}, jedoch nicht neben $FeSO_4 . 7 H_2O$ und $Li_2SO_4 . H_2O$; D_{Li} neben $(NH_4)_2SO_4$, $Li_2SO_4 . H_2O$ und D_{Fe} und schliesslich D_{Fe} neben allen andern festen Stoffen.

Vergleicht man die Fig. 1 mit Fig. 3 einer vorigen Abhandlung[1]), in der das System: Wasser—Ammoniumsulfat—Lithiumsulfat—Kupfersulfat erörtert ist, dann sieht man, dass beide Figuren sehr ähnlich sind; man hat in Fig. 3 nur Cu_5 und D_{Cu} durch Fe_7 und D_{Fe} zu ersetzen, um eine völlige, natürlich nur qualitative Übereinstimmung zu erhalten. Die für das System: Wasser—Ammoniumsulfat—Lithiumsulfat und Kupfersulfat abgeleiteten Folgerungen gelten im grossen ganzen denn auch für das System: Wasser—Ammoniumsulfat—Lithiumsulfat und Ferrosulfat.

Bringt man durch die Kante *WLi* und Punkt D_{Fe} eine Ebene, dann durchschneidet diese die Sättigungsflächen des $Li_2SO_4 . H_2O$ und des Doppelsalzes D_{Fe} und ihre Schnittkurve *kl*. Die Schnittkurven

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 693 (1909).

dieser Ebene mit den beiden Sättigungsflächen stellen zwei Reihen von Lösungen dar, von denen die eine die mit $Li_2SO_4 . H_2O$, die andere die mit D_{Fe} gesättigten Lösungen darstellen, und da alle diese Lösungen in der Ebene $WLiD_{Fe}$ liegen, so können sie aus Wasser, Li_2SO_4 und D_{Fe} zusammengesetzt werden.

Man kann das auch so ausdrücken: die drei Stoffe Wasser, Li_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ verhalten sich wie drei Stoffe eines ternären Systems.

Die drei Stoffe: Wasser, $FeSO_4 . 7H_2O$ und $Li_2SO_4 . (NH_4)_2SO_4$ verhalten sich jedoch nicht wie drei Stoffe eines ternären Systems. Bringt man nämlich durch die Punkte W, Fe_7 und D_{Li} eine Ebene, dann durchschneidet diese nicht allein die Sättigungsflächen des $FeSO_4 . 7H_2O$ und des D_{Li}, sondern auch noch diejenige des Doppelsalzes D_{Fe}. Man hat also drei Reihen von Lösungen, die eine mit $FeSO_4 . 7H_2O$, die andere mit D_{Li} und die dritte mit D_{Fe} gesättigt; da diese Lösungen alle in der Ebene W, Fe_7, D_{Li} liegen, so können sie aus Wasser, $FeSO_4 . 7H_2O$ und $Li_2SO_4 . (NH_4)_2SO_4$ zusammengesetzt werden. Da jedoch das $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 . 7H_2O$ nicht aus den drei Komponenten Wasser, $FeSO_4$ und $Li_2SO_4 . (NH_4)_2SO_4$ gebildet werden kann, es sei denn, dass das Doppelsalz $Li_2SO_4 . (NH_4)_2SO_4$ zerlegt wird, so dass die Lösungen einen Überschuss an Li_2SO_4 enthalten, so ist es kein Dreikomponentensystem mehr, sondern eins aus vier Komponenten aufgebaut.

Legt man durch die Punkte W, D_{Li} und D_{Fe} eine Ebene, dann durchschneidet diese die Sättigungsfläche von D_{Fe} und D_{Li}; es verhalten sich die Stoffe: Wasser, $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ und $Li_2SO_4 . (NH_4)_2SO_4$ als die drei Stoffe eines ternären Systems.

Fig. 2.

Man kann die räumliche Darstellung auch noch in anderer Weise projizieren; wählt man eine orthogonale Projektion auf eine der Kanten $W . Li$ und $N . Fe$ parallele Ebene, dann erhält man etwas wie in Fig. 2 der vorigen Abhandlung (loc. cit.) dargestellt, und worin man nur Cu_5 und D_{Cu} durch Fe_7 und D_{Fe} zu ersetzen hat.

Wir werden jetzt noch eine andere, die in Fig. 2 dargestellte Projektion besprechen. Man denke sich dazu in Fig. 1 durch die Kante $Li . NH_4$ eine Ebene senkrecht auf das Dreieck $Fe . Li . NH_4$ gebracht.

Wir wählen nun die projizierenden Geraden senkrecht zu dieser Ebene und als Projektionsebene das Dreieck $W.Li.NH_4$. Es liegt dann die Projektion ganz innerhalb des gleichseitigen Dreiecks $W.Li.NH_4$; Punkt Fe fällt in die Mitte der Seite $Li.NH_4$, Punkt D_{Li} ein wenig mehr nach rechts, Li_1 liegt auf der Kante $Li.W$, Fe_7 auf $W.Fe$ und D_{Fe} in der Seitenebene $W.Fe.NH_4$.

Wenn die Zusammensetzung einer Phase bekannt ist, dann kann man ihre Projektion auf dem Dreieck $Li.W.NH_4$ leicht zeichnen. Wählt man nämlich Punkt Li als Ursprung eines Koordinatensystems, $Li.NH_4$ als X- und $Li.W$ als Y-Achse, dann findet man für eine Phase, welche w % Wasser, li % Li_2SO_4, n % $(NH_4)_2SO_4$ und f % $FeSO_4$ enthält:

$$X = n + {}^1/_2 f \qquad Y = w.$$

Berechnet man nun für die in Tabelle 3 angegebenen Lösungen die Werte von X und Y, dann findet man die in Fig. 2 dargestellten Verhältnisse, in der die Buchstaben denjenigen der Fig. 1 entsprechen. Um die Figur etwas übersichtlicher zu machen, habe ich die Kurven der Seite $Li.NH_4$ näher gezeichnet als wesentlich der Fall ist.

Die Gleichgewichte im ternären System: Wasser, Li_2SO_4 und $FeSO_4$ sind im Dreieck $LiWFe$ durch die Kurven ad und bd dargestellt; die erste gibt die mit $FeSO_4.7H_2O$, die zweite die mit $Li_2SO_4.H_2O$ gesättigten Lösungen an. Die im System: Wasser, $FeSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ eintretenden Gleichgewichte sind durch die im Dreieck $W.Fe.NH_4$ liegenden Kurven ah, hpg und gc dargestellt; die erste ist die Sättigungskurve des $FeSO_4.7H_2O$, die zweite diejenige von D_{Fe} und die dritte diejenige des $(NH_4)_2SO_4$. Der Schnittpunkt p der Kurve hpg mit der Geraden WD_{Fe} stellt die Löslichkeit des Doppelsalzes D_{Fe} in reinem Wasser dar.

Die drei punktierten Kurven be, eqf nnd fc, welche im Dreieck $W.Li.NH_4$ liegen, stellen Sättigungskurven des ternären Systems Wasser—Li_2SO_4—$(NH_4)_2SO_4$ dar; be ist die Sättigungskurve des $Li_2SO_4.H_2O$; eqf diejenige des Doppelsalzes $Li_2SO_4.(NH_4)_2SO_4$; der Schnittpunkt q dieser Kurve mit der Geraden $W.D_{Li}$ stellt die Löslichkeit des Doppelsalzes in reinem Wasser dar. Kurve fc ist die Sättigungskurve des $(NH_4)_2SO_4$.

Die quaternären Sättigungskurven, welche also innerhalb des Tetraeders liegen, sind durch die dünnern, vollgezogenen Kurven angegeben. Von k aus gehen die Sättigungskurven kd, kh und kl, die beiden ersten Enden in d und h auf den Seitenebenen des Tetraeders, kl ist

eine Mittelkurve, da die Endpunkte *k* und *l* innerhalb des Tetraeders liegen. Von *l* aus gehen wieder drei Kurven ab: die Mittelkurven *lk* und *lm* und die Seitenkurve *le*, die in *e* auf der Seitenebene $Li.W.NH_4$ endet. Auch von dem Punkte *m* gehen drei Kurven aus; *mf* und *mg* sind Seitenkurven, *ml* ist eine Mittelkurve.

Man sieht in der Figur auch wieder die Projektionen der fünf Sättigungsflächen, nämlich:

bdkle	die Sättigungsfläche des	$Li_2SO_4 . H_2O$
adkh	„ „ „	$FeSO_4 . 7H_2O$
cgmf	„ „ „	$(NH_4)_2SO_4$
hklmgp	„ „ „	D_{Fe}
elmfq	„ „ „	D_{Li}

Leiden, Anorg. Chem. Laboratorium, Oktober 1909.

Über eine Korrektion für die Bestimmung der galvanischen Veredlung.

Von

Ch. M. van Deventer und H. J. van Lummel.

(Eingegangen am 25. 9. 09.)

I.

In unserer holländischen Abhandlung über galvanische Selbstveredlung erwähnten wir, dass wir, nach Beobachtung einer Veredlung beim Kadmium von 20 Minuten, untersucht hatten, ob die beiden Kadmiumstäbchen, wenn man sie beide aufs neue gleichzeitig in Säure brachte, aufs neue eine Nadelablenkung Null veranlassen würden, wie der Fall war vor dem Versuche mit Alkohol[1]). Es ergab sich, dass die Nadel nicht auf Null zurückkam, sondern eine kleine Ablenkung in abnormer Richtung zeigte. Dennoch war diese Ablenkung zu gering, um den Einfluss des Alkohols auf die Veredlung zweifelhaft zu machen[2]).

Einige Zeit später entschlossen wir uns, diesem Punkte unserer Untersuchung ein neues Studium zu widmen. Es ist ja allbekannt, dass die mechanische Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche auf den Strom Einfluss hat, und bei unsern Veredlungsversuchen war die Oberfläche von M^{II} fast immer matt und grau geworden, während M^{I} viel weniger oder fast nicht sich geändert hatte. Es wird also vielleicht die erst bestehende Gleichheit der Oberflächen durch den Versuch selbst zerstört, und von vornherein lässt sich nicht sagen, in welche Richtung die eingetretene Ungleichheit auf den Strom wirken wird, wenngleich es sehr unwahrscheinlich ist, dass die grosse Ablenkung nur in genannter Ungleichheit ihre Ursache hat. Mutmasslich wird die beobachtete Ablenkung von zwei Ursachen bedingt: die eine ist die chemisch-elektrische Natur der Metalle in ihrem Verhältnisse zu Flüssig-

---

[1]) Siehe Chemisch Weekblad, 1908. — M^{I} ist das untere Metallstäbchen, das fortwährend von Säure umgeben ist, M^{II} befindet sich am obern Ende der Versuchsröhre und taucht während der Umkehrung in den Alkohol.

[2]) Es sei wiederholt, dass wir die Ablenkung abnorm nannten, wenn sie in dieselbe Richtung ausfiel, als wenn, bei gleichzeitiger Eintauchung der Stäbchen in Säure, M^{II} ein edleres Metall wäre, als M^{I}. Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 136 ff. (1909).

keiten (diejenige also, welche bei unserer experimentellen und theoretischen Untersuchung bisher allein beachtet wurde), die andere die Oberflächenbeschaffenheit der Stäbchen.

Zwar gab der Versuch mit Kadmium, wie gesagt, nur eine geringe Ablenkung, welche der Oberflächenänderung zugeschrieben werden könnte; zwar tritt beim Versuche mit Zink und Magnesium (wenn dabei auch keine Selbstveredlung geschieht) die abnorme Ablenkung so schnell ein, dass eine Änderung der Oberfläche ausgeschlossen ist; dennoch ist man von der Bedeutung der Oberflächenänderung im allgemeinen von vornherein nicht gewiss. Daher versuchten wir, den Einfluss jener Änderung zu bestimmen und also den Wert einer Korrektion aufzufinden, welcher wir den Namen Oberflächenkorrektion beilegen.

Selbstverständlich gibt es hier zwei Fälle: den Fall der Selbstveredlung eines einzelnen Metalles, und der Fall der Veredlung eines Metalles in bezug auf ein Metall von anderer Natur.

Bei Selbstveredlungen ist die Sachlage sehr einfach. Man lässt erst die Metallstäbchen M^{I} und M^{II} in der nur mit Säure angefüllten Versuchsröhre stehen, bis die Nadel des Galvanometers auf Null in in Ruhe bleibt. Dann führt man den Veredlungsversuch aus[1]), und wenn eine genügende (abnorme) Ablenkung beobachtet ist, füllt man die Röhre mit Säure allein an, spült M^{II} mit derselben Säure ab und lässt das Stäbchen wiederum in die Säure hinabsinken: der neue Nadelstand gibt die Korrektion.

Sind jedoch M^{I} und M^{II} von verschiedener chemischer Natur, so wird die Bestimmung der Korrektion weniger einfach. Gegenüber einander in Säure sich befindend, bedingen sie nicht einen Nadelstand Null, sondern eine Ablenkung vom Werte α. Durch Oberflächenänderung kann nun α sich ändern, und deshalb während des Versuches mit Alkohol (während des Hauptversuches) einen Wert α' angenommen haben[2]): die Korrektion beträgt also $(\alpha' - \alpha)$, positiv oder negativ. Da nun bei unsern Versuchen M^{II} immer das weniger edle Metall ist, werden α und α' immer normale Ablenkungen sein. Ist $\alpha' > \alpha$, und also $(\alpha' - \alpha)$ positiv, so erhellt, dass während des Versuches mit Äthylalkohol (des Hauptversuches) eine Oberflächenänderung eintrat, welche die Nadel in normale Richtung trieb und also dem abnormen Effekt entgegenarbeitete. Man muss daher, wenn beim Hauptversuche eine gewisse Ablenkung eintritt, $(\alpha' - \alpha)$ Teilstriche im abnormen Sinne hinzu-

---

[1]) Vgl. Chemisch Weekblad, 1908.

[2]) Der Wert von α' wird bestimmt bei einem Nachversuche.

zählen. Ist hingegen $\alpha' < \alpha$, so muss die Ablenkung des Hauptversuches in normalem Sinn mit $(\alpha - \alpha')$ korrigiert werden.

Zur Bestimmung von α' (beim Nachversuche also) soll man selbstverständlich M^{I} und M^{II} in dieselbe Stellung bringen, in der man (beim Vorversuch also) α bestimmte. Dennoch bleibt zwischen Vorversuch und Nachversuch ein nicht unwichtiger Unterschied bestehen. In beiden Fällen zwar hat man unmittelbar nach der Eintauchung von M^{II} eine kurze Periode von erst grössern, nachher kleinern Schwingungen, aber wenn sie vorüber sind (nach ein oder zwei Minuten), wird beim Vorversuch die Nadel entweder viele Minuten auf demselben Punkte stehen bleiben oder äusserst langsam sich verschieben; beim Nachversuche dagegen tritt nach der Periode der Schwingungen eine neue ein, in welcher eine viel schnellere Verschiebung als beim Vorversuche stattfindet, eine Verschiebung von einem Teilstriche in einer oder zwei Minuten. Offenbar wird die Oberfläche von M^{II} beim Nachversuche wieder langsam in den ursprünglichen Zustand zurückgebracht. Indem es nun ohne weiteres klar ist, wie α aus den Beobachtungen hergeleitet werden soll, erhellt es nicht sofort, welchen Wert man für α' wählen soll.

Man überlege jedoch, dass α' gesucht wird für jenen Augenblick, in welchem der Hauptversuch beendet ist; praktisch wird man daher α' am besten erfassen in jenem Augenblicke, wo die Nadel eine erste bestimmte Ablesung gestattet, in jenem Augenblicke also, wo die Schwingungen vorüber sind, und die Periode der langsamen Verschiebung angefangen hat; die erste Ablesung in dieser Periode wird also einen der theoretischen Wahrheit am nächsten kommenden Wert für α' geben. Zwar ist dieser Wert notwendig ein wenig zu niedrig, dieser Fehler wird aber gering sein.

Welches ist die Ursache des Mattwerdens? Wir denken uns, dass bei der Berührung von M^{II} mit dem äusserst schwachsauren Alkohol nur die allerfeinsten Körnchen der metallischen Oberflächenschicht angegriffen und gelöst werden, so dass eine einigermassen rauhe Schicht von ein wenig gröbern Körnchen hinterbleibt. Beim Eintauchen in die wässerige Säure werden aber auch die gröbern Körnchen angegriffen, und also nach einiger Zeit eine neue Oberfläche hergestellt, welche der ersten (derjenigen des Vorversuches) gleich ist[1]).

---

[1]) Da man befürchten könnte, dass die graue Oberfläche von M^{II} von durch den Strom übergeführten Teilchen von M^{I} herrührt, wurde nach einem Umkehrungsversuch von Zink in bezug auf Kadmium die graue Oberfläche vom Zink (in diesem Falle M^{II}) abgekratzt und die Schnitzel sorgfältig auf etwaigen Kadmiumgehalt

Die experimentelle Ausführung der Korrektionsbestimmung nun erhellt aus folgendem:

M^{I} und M^{II} werden in gewisser Entfernung voneinander in die mit Säure angefüllten Versuchsröhre gebracht. Man beobachtet die Nadel, und wenn sie in Ruhe ist oder nur äusserst langsam sich verschiebt, liest man ab: α Teilstriche normal (Vorversuch).

Man zieht M^{II} aus der Röhre, giesst die Säure aus derselben, trocknet sie am obern Teile von innen, reinigt M^{II} mit Wasser, füllt die Versuchsröhre von neuem bis zu einer gewissen Höhe mit frischer Säure; mittels einer Pipette giesst man vorsichtig eine Schicht Alkohol auf die Säure, man spült M^{II} mit Alkohol ab und lässt das Stäbchen in den Alkohol herab, bis auf die ursprüngliche Entfernung von M^{I}. Man überlässt die Röhre sich selbst, bis eine abnorme Abweichung von genügendem Werte beobachtet ist (Hauptversuch)[1].

Man zieht M^{II} wiederum aus der Flüssigkeit, leert die Röhre, reinigt sie mit Wasser, füllt sie aufs neue mit Säure, spült auch M^{II} mit der Säure ab und lässt das Stäbchen wiederum in die Röhre hinab bis auf die erste Entfernung von M^{I}. Man beobachtet die Nadel, und wenn die Schwingungen vorüber sind, liest man sofort ab; diese Ablesung liefert α' (Nachversuch). Schliesslich notiert man noch einige Ablesungen, um die Richtung der Nadelverschiebung festzustellen.

Als Beispiel geben wir folgende Aufzeichnung aus unserm Arbeitsregister.

Fall von amalgamiertem Zink in bezug auf Zinn in normaler Schwefelsäure.

Vorversuch.

Sn | norm. H_2SO_4 | (Zn, Hg)[2]

Zeit	Richtung	Ablenkung
8 Uhr 18 Min.	normal	49 Teilstriche
8 „ 26 „	„	49 ? „
8 „ 30 „	„	48½ „

Man setzt $\alpha = 48\frac{1}{2}$ Teilstriche.

geprüft. Es gelang jedoch nicht, eine Spur von diesem Metalle nachzuweisen. — Das von uns benutzte Zink enthielt keinen Kohlenstoff.

[1]) Bei den Veredlungen von einem Metalle in bezug auf ein anderes wurde in den meisten Fällen erst ein wenig gerührt in der Nähe der Grenze von Säure und Alkohol, und dann liess man M^{II} in den Alkohol hinab.

Die abnorme Ablenkung tritt häufig erst nach längerer Zeit und bisweilen gar nicht ein.

[2]) (Zn, Hg) ist amalgamiertes Zink.

Hauptversuch.

Sn | norm. H_2SO_4 | Äthylalkohol | (Zn, Hg)

8 Uhr 50 Min.	normal	8	Teilstriche
9 „ — „	„	6	„
9 „ 15 „	„	5½	„
9 „ 35 „	„	5¼	„
10 „ 15 „	„	5	„
10 „ 35 „	„	5	„
11 „ 25 „	„	5	„
12 „ 05 „	„	4	„

Hier wurde der Hauptversuch abgebrochen.

Nachversuch.

Sn | norm. H_2SO_4 | (Zn, Hg)

12 Uhr 12 Min.	normal	64½	Teilstriche
12 „ 13 „	„	63	„
12 „ 14 „	„	62½	„
12 „ 15 „	„	62	„
12 „ 16 „	„	62	„
12 „ 17 „	„	61½	„

$\alpha' = 64\frac{1}{2}$ Teilstriche

$(\alpha' - \alpha) = 16$ „

Also hatte sich während des Hauptversuches durch Oberflächenänderung ein der abnormen Verschiebung entgegenarbeitender Einfluss entwickelt, und soll man die Korrektion in abnormem Sinn auffassen. Schliesslich ist also das Ergebnis des gesamten Versuches eine

abnorme Ablenkung von (16—4) = 12 Teilstriche.

Eine so grosse Korrektion, deren Wert selbst das Zeichen der beobachteten Ablenkung abändert, gehört jedoch zu den Ausnahmen[1]).

II.

Der Einfluss der Oberflächenänderung war bei den meisten Selbstveredlungen gering.

Gefunden wurde:

a. Selbstveredlung von (Zn, Hg) in norm. H_2SO_4 und Äthylalkohol.

Vorversuch, Nadelstand	1½	Teilstriche	normal
Hauptversuch, „	20	„	abnorm
Nachversuch, „	6	„	normal

[1]) Nach Beendigung des im obigen beschriebenen Versuches entstand der Verdacht, dass es mit dem Apparat nicht ganz richtig gewesen war. Aus diesem Grunde könnte man das Resultat nicht annehmen. Jedoch war dieser Versuch wegen seiner stark markierten Züge als Beispiel besonders geeignet.

Also:

Scheinbare Ablenkung	20	Teilstriche abnorm
Wahre „	$24^1/_2$	„ „

b. Selbstveredlung von *Cd* (nicht amalgamiert) in norm. H_2SO_4 und Äthylalkohol.

Vorversuch, Nadelstand	0	Teilstriche	
Hauptversuch „	$18^1/_2$	„	abnorm
Nachversuch „	1	„	„
Korrektion	1 Teilstrich in normalem Sinn		

Also:

Scheinbare Ablenkung	$18^1/_2$	Teilstriche abnorm
Wahre „	$17^1/_2$	„ „

c. Selbstveredlung von Blei (nicht amalgamiert) in norm. *HCl* und Äthylalkohol.

Vorversuch	Nadelstand	0	Teilstriche	
Hauptversuch	„	10·5	„	abnorm
Nachversuch	„	1	„	„

Also:

Korrektion = 1 Teilstrich in normalem Sinn

Scheinbare Ablenkung	10·5	„	„
Wahre Ablenkung	9·5	„	„

d. Selbstveredlung von Zinn (nicht amalgamiert) in norm. *HCl* und Äthylalkohol.

Vorversuch	Nadelstand	0	Teilstriche	
Hauptversuch	„	16	„	abnorm
Nachversuch	„	5	„	„

Also:

Korrektion = 5 Teilstriche in normalem Sinn

Scheinbare Ablenkung	16	„	„
Wahre Ablenkung	11	„	„

e. Selbstveredlung von Nickel (nicht amalgamiert) in norm. H_2SO_4 und Äthylalkohol.

Vorversuch	Nadelstand	0	Teilstriche	
Hauptversuch	„	$6^1/_2$	„	abnorm
Nachversuch	„	7	„	normal

Also:

Korrektion = 7 Teilstriche in abnormem Sinn

Scheinbare Ablenkung	$6^1/_2$	„	„
Wahre Ablenkung	$13^1/_2$	„	„

Bemerkung. Ein Versuch mit Nickel in norm. H_2SO_4 und Propylalkohol ergab:

Vorversuch	Nadelstand	0	Teilstriche	
Hauptversuch	„	25	„	abnorm
Nachversuch	„	4	„	„

Also:

Korrektion = 4 Teilstriche in normalem Sinn			
Scheinbare Ablenkung	25	„	„
Wahre Ablenkung	21	„	„

f. Selbstveredlung von Kupfer.

Die Versuche mit Kupfer ergaben sehr schwankende Resultate, so dass es nicht möglich war, zu einem bestimmten Schlusse zu gelangen. Vielleicht wird in diesem Fall ein primärer Effekt verwischt von sekundären Einflüssen.

Es sei erwähnt, dass die Flüssigkeit der Versuchsröhre nach dem Hauptversuche eine starke Kupferreaktion zeigte.

g. Versuch mit Silber.

Die Nadel blieb auf Null.

III.

Bei den Versuchen über die Veredlung eines Metalles in bezug auf ein anderes ergab sich wiederum, dass in diesen Fällen die Umkehrungserscheinung weit weniger leicht eintritt, als bei den Selbstveredlungen.

Die besten Resultate erhielt man beim folgenden Verfahren. Beim Hauptversuche wurde der Alkohol durch gelindes Rühren bei der Grenze ein wenig verunreinigt. Gewöhnlich beobachtete man erst eine normale Ablenkung, welche jedoch abnahm und in den meisten Fällen in eine abnorme umschlug. Wenn letztere bis auf einen genügenden Wert gestiegen war, machte man den Nachversuch.

Bisweilen trat die abnorme Ablenkung sofort ein. Das Abnehmen und das Umschlagen der normalen Ablenkung dauerte häufig längere Zeit. Auch geschah es wohl, dass die Nadel nicht umschlug, aber dennoch die Korrektion zu einem abnormen Endergebnisse führte.

a. Veredlung von Zink in bezug auf Kadmium in Schwefelsäure und Äthylalkohol.

Aus den vielen Versuchen über diesen Fall wählen wir denjenigen, welcher den regelmässigsten Verlauf zeigte.

Vorversuch: Nadelstand während 10 Minuten konstant auf 44 Teilstrichen normal.

Zeit	Richtung	Ablenkung
Hauptversuch:		
9 Uhr 59 Min.	normal	13 Teilstriche
10 „ $11\frac{1}{2}$ „	„	0 „
10 „ 16 „	abnorm	$9\frac{1}{2}$ „
10 „ 24 „	„	$9\frac{1}{2}$ „
Nachversuch:		
10 Uhr 30 Min.	normal	$47\frac{1}{2}$ „
10 „ 34 „	„	45 „

Also:

Korrektion $= (47\frac{1}{2} - 44) = 3\frac{1}{2}$ Teilstriche in abnormem Sinn.

Scheinbare Ablenkung $9\frac{1}{2}$ Teilstriche abnorm

Wahre „ 13 „ „

b. Veredlung von Zinn in bezug auf Blei in norm. HCl und Äthylalkohol.

Vorversuch: Nadelstand während 12 Minuten konstant auf $3\frac{1}{2}$ Teilstriche normal.

Zeit	Richtung	Ablenkung
Hauptversuch:		
11 Uhr 44 Min.	abnorm	$10\frac{3}{4}$ Teilstriche
11 „ 59 „	„	$10\frac{1}{4}$ „
Nachversuch:		
12 Uhr 05 Min.	normal	$1\frac{1}{2}$ Teilstriche
12 „ 10 „	„	2 „

Korrektion = 2 Teilstriche in normalem Sinn.

Also:

Scheinbare Ablenkung $10\frac{1}{4}$ Teilstriche abnorm

Wahre „ $8\frac{1}{4}$ „ „

c. Veredlung von Zink in bezug auf Zinn in norm. H_2SO_4 und Äthylalkohol.

Zeit	Richtung	Ablenkung	
Vorversuch:			
7 Uhr 18 Min.	normal	68 Teilstriche	
7 „ 21 „	„	67 „	
Hauptversuch:			
7 Uhr 29 Min.	normal	$3\frac{1}{2}$ „	
7 „ 33 „	„	7 „	
7 „ 52 „	„	1 „	
8 „ 03 „	abnorm	$1\frac{1}{2}$ „	fortwährend
11 „ 45 „	„	4 „	abnorm
Nachversuch:			
11 Uhr 59 Min.	normal	66 Teilstriche	
12 „ — „	„	65 „	
12 „ 01 „	„	64 „	

Also:

Korrektion = (68 — 66) = 2 Teilstriche in normalem Sinn.
Scheinbare Ablenkung 4 Teilstriche abnorm
Wahre „ 2 „ „

Bemerkung. Ein zweiter Versuch ergab auch eine wahre Ablenkung von 2 Teilstrichen abnorm.

d. Veredlung von Kadmium i. B. auf Zinn in norm. H_2SO_4 und Äthylalkohol.

Vorversuch: Nadel während 3 Minuten konstant auf 45 Teilstrichen normal.

Hauptversuch:

Zeit	Richtung	Ablenkung
9 Uhr 25 Min.	normal	2 Teilstriche
9 „ 40 „	„	1 Teilstrich
10 „ 15 „	abnorm	10½ Teilstriche
10 „ 30 „	„	10 „
Nachversuch:		
10 Uhr 41 Min.	normal	43½ Teilstriche
10 „ 46 „	„	42 „

Also:

Korrektion = (45 — 43½) = 1½ Teilstrich in normalem Sinn.
Scheinbare Ablenkung 10 Teilstriche abnorm
Wahre „ 8½ „ „

e. Veredlung von Blei i. B. auf Nickel in norm. H_2SO_4 und Äthylalkohol.

Vorversuch:

Zeit	Richtung	Ablenkung
12 Uhr 05 Min.	normal[1]	33½ Teilstriche
12 „ 25 „	„	32 „
Hauptversuch:		
12 Uhr 28 Min.	abnorm	5½ Teilstriche
12 „ 34 „	„	5 „
Nachversuch:		
12 Uhr 40 Min.	normal	48 Teilstriche
12 „ 42 „	„	46 „

Also:

Korrektion = (48 — 32) = 16 Teilstriche in abnormem Sinn.
Scheinbare Ablenkung 5 Teilstriche abnorm.
Wahre „ 21 „ „

---

[1]) Es erhellt also wiederum, dass unser Nickel edel war in bezug auf Blei Vgl. Chemisch Weekblad, 1908 und Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 142 (1909).

Bemerkung: Ein zweiter Versuch ergab:

Vorversuch	normal	33½ Teilstriche
Hauptversuch	„	1½ Teilstrich
Nachversuch	„	50 Teilstriche

Korrektion = 17½ Teilstriche in abnormem Sinn

Scheinbare Ablenkung	1½ Teilstrich	normal
Wahre „	16 Teilstriche	„

f. Veredlung von Kadmium i. B. auf Nickel in norm. H_2SO_4 und Äthylalkohol.

Bei drei Versuchen über diesen Fall ergab sich jedesmal eine Korrektion von zwei bis drei Teilstrichen in abnormem Sinn; dieselbe war jedoch nicht imstande, die beim Hauptversuche beobachtete (normale) Ablenkung zum Zeichenwechseln zu bringen. Diese Veredlung ist also nicht gelungen.

g. Veredlungen mit Magnesium.

Da dieses Metall von Schwefelsäure sofort aufgelöst wird, so ist von einer Korrektionsbestimmung selbstverständlich keine Rede. Und den früher veröffentlichten Beobachtungen über Umkehrungen mit Magnesium haftet deshalb eine gewisse Unsicherheit an.

Eine Ausnahme jedoch soll man machen für die Umkehrungen von *Mg* in bezug auf *Zn* und *Cd*. In diesen Fällen tritt die Umkehrung sofort ein mit einem grossen Werte, bevor die Oberflächenänderung des Magnesiums einige Bedeutung erlangt hat. In der Tat ist der Streifen vom Magnesium, wenn man denselben nach nicht allzu langer Zeit aus dem Alkohol emporzieht, fast ebenso rein und blank wie vor dem Umkehrungsversuche. Die Veredlungen von *Mg* in bezug auf *Zn* und *Cd* können also aufrecht bleiben.

IV.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Auf die Existenz einer Oberflächenveränderung bei den Umkehrungsversuchen wurde hingewiesen und die Bedeutung einer Oberflächenkorrektion diskutiert (I.).

2. Der Wert dieser Korrektion wurde für beide Arten von Veredlung in manchen wichtigen Fällen bestimmt (II. III.).

3. Gezeigt wurde, dass auch bei Benutzung jener Korrektion folgende Veredlungen stattfinden.

Selbstveredlung bei:

Zn		amalgamiert	entschieden
Cd	nicht	„	„
Pb	„	„	„
Sn	„	„	„
Ni	„	„	„
Cu	„	„	zweifelhaft
Ag	„	„	nicht

und Veredlung i. B. auf ein anderes Metall:

Zn	i. B. auf	*Cd*	entschieden
Sn	„ „ „	*Pb*	„
Zn	„ „ „	*Sn*	„
Cd	„ „ „	*Sn*	„
Pb	„ „ „	*Ni*	„

indem die Veredlungen von:

Mg i. B. auf *Zn*

und *Mg* „ „ „ *Cd*

auch ohne Bestimmung der Korrektion angenommen werden können.

'sGravenhage, Weltevreden, 1909.

Bücherschau.

Die wichtigsten Begriffe und Gesetze der Physik unter alleiniger Anwendung der gesetzlichen und damit zusammenhängenden Masseinheiten von O. Lehmann. 58 S. Berlin, J. Springer 1907. Preis M. 1.—.

Der wohlbekannte Verfasser hat sich im Zusammenhange mit Unterrichtsproblemen wiederholt mit der Frage nach der praktischen Durchführung einheitlicher Masse beschäftigt und zu diesem Zwecke früher versucht, das Kilogrammgewicht als Krafteinheit gemäss dem Gebrauche der Technik populär zu machen. Jetzt hat er sich davon überzeugt, dass dies nicht durchführbar ist, und hat sich dem sogenannten absoluten Massystem zugewendet, jedoch unter Benutzung von Meter und Kilogramm statt cm und g als Grundeinheiten der Länge und Masse. Hieraus ergibt sich als Energieeinheit 10^7 Erg und als Krafteinheit 10^5 Dyne, die Dezimegadyne, die in Dezi abzukürzen vorgeschlagen wird, was kaum ratsam erscheinen kann, da es ausserdem noch viele andere Dezi gibt. Der einzige auffällige Nachteil dieses Systems ist, dass die Dichte des Wassers gleich 1000 wird (1 cbm Wasser wiegt 1000 kg).

Die Forderung des Verfassers, dass man die gesamte reine und angewandte Wissenschaft in einem einheitlichen Massystem darstellen soll, ist unbedingt anzuerkennen, doch scheint dem Berichterstatter schliesslich die Durchführung des cm-g-sec-Systems die meiste Aussicht auf Erfolg zu haben. Erforderlich hierzu ist eigentlich nur eine verkürzte Bezeichnung der Potenzexponenten von 10, die in ihrer gegenwärtigen Schreibweise 10^n, wo man die 10 immer ausdrücklich hinschreibt, überflüssig umständlich ist. Man könnte beispielsweise den Exponenten in Klammern nach der Zahlenangabe bringen, so dass z. B. die Lichtgeschwindigkeit durch 3·01 (10) und eine Geschwindigkeit von 0·0008 cm per Sekunde durch 8 (—4) dargestellt würde; ähnlich ist mit allen andern Grössen zu verfahren. Die Methode hat den Vorzug, auf der Schreibmaschine sich ohne Umstände anwenden zu lassen, was heutzutage sehr erheblich ins Gewicht fällt.

Was den weitern Inhalt des Werkchens anlangt, so ist der Berichterstatter erfreut, die von ihm immer wieder geforderte Definition der Masse als einer rein kinetischen Grösse hier sachlich durchgeführt zu finden, wie denn überhaupt dem Energiebegriff eine reichlichere und sachlichere Rücksicht widerfährt, als bisher durchschnittlich üblich war. Im übrigen handelt es sich um kurze Definitionen nebst gelegentlichen Zahlenangaben in dem benutzten Einheitssystem. Ausser den physikalischen und technischen Grössen finden sich auch die physikochemischen ausgiebig berücksichtigt, wofür dem Verfasser noch ein besonderer Dank gesagt werden mag. So werden auch unsere Fachgenossen zweckmässig handeln, wenn sie sich das Heftchen (vielleicht mit handschriftlich eingetragenen cm-g-sec-Grössen) irgendwo auf dem Schreibtisch unterbringen, um es zur Hand zu haben, wenn irgend eine neuartige Zahlenrechnung durchzuführen ist. *W. O.*

Partialdrucke von flüssigen Gemischen.

Von

William Edward Story[1].

(Eingegangen am 3. 8. 09.)

Vergangenen Sommer lenkte Professor Rosanoff meine Aufmerksamkeit auf eine die Partialdrucke binärer Gemische betreffende Untersuchung, die er ausführte, indem er die Duhem-Margulessche Gleichung auf Versuche anwendete, welche im chemischen Laboratorium der Clark-Universität ausgeführt worden waren. Ausserdem richtete er meine Aufmerksamkeit noch auf ähnliche Anwendungen, die von anderer Seite gemacht worden sind. Die mathematische Seite des Problems war für mich von Interesse; ich studierte dasselbe sorgfältig und fand, dass es möglich war, nicht nur die Methode, vom mathematischen Gesichtspunkt aus, durch Anwendung konvergenterer Reihen als der bisher benutzten, zu verbessern, sondern sie auch auf Gemische von beliebiger Komponentenzahl auszudehnen. Zufällig zeigte es sich, dass die Koeffizienten der neuen Reihen sich leichter aus der tatsächlichen Beobachtung berechnen lassen, als diejenigen der frühern Reihen, dass das Raoultsche Gesetz für jede Anzahl von Komponenten gilt, dass dieses Gesetz eins unmittelbare Folge der Duhem-Margulesschen Gleichung ist, und dass die Margulesschen Formeln für die Partialdrucke eines binären Gemisches keine andern Annahmen in sich schliessen, als die in der eben erwähnten Gleichung enthaltenen. Die vorliegende Abhandlung beschreibt meine Methode im allgemeinen und ihre Anwendung auf binäre und ternäre Gemische im besondern.

Inhalt:

[1]) Übersetzt von W. Neumann.

1. Für diejenigen, für welche diese Untersuchung als eine Anwendung der Mathematik von Interesse ist, schicken wir voraus, dass sie sich auf ein solches Flüssigkeitsgemisch und seine Veränderungen beschränkt, welches die folgenden Bedingungen erfüllt:

a. Alle Änderungen des Gemisches sollen isotherm vor sich gehen, d. h. bei konstanter Temperatur.

b. Jede Komponente soll einen eigenen Dampfdruck besitzen.

c. Der Partialdruck jeder Komponente des Gemisches bei der fraglichen Temperatur soll ausschliesslich von der Zusammensetzung des Gemisches abhängen, d. h. vom Molenbruch der verschiedenen Komponenten, und soll sich stetig ändern, wenn sich die Zusammensetzung stetig ändert; dabei soll er für alle Zusammensetzungen endlich bleiben.

d. Der Partialdruck einer jeden Komponente soll 0 sein, wenn ihr Molenbruch gleich 0 ist, d. h. wenn die fragliche Komponente im Gemisch nicht vorhanden ist, und nur dann.

e. Die Schnelligkeit, mit der sich der Partialdruck einer jeden Komponente ändert, wenn sich das Verhältnis dieser oder einer jeden andern Komponente stetig ändert, soll endlich sein, und die Schnelligkeit, mit der der Partialdruck von 0 aus ansteigt, wenn diese Komponente allmählich zu irgend einem Gemische der andern Komponenten allein hinzugefügt wird, soll nicht gleich 0 sein.

f. Jede Komponente allein soll bei der fraglichen Temperatur einen durchaus bestimmten Druck besitzen.

g. Von einer möglichen Association oder Dissociation der Moleküle jeder Komponente soll angenommen werden, dass sie eine entsprechende Änderung in dem Molenverhältnis dieser Komponente hervorbringt.

Es ist wichtig, den Unterschied zwischen dem Partialdruck einer Komponente im Gemisch (worauf sich die Bedingungen *c, d* und *e* beziehen) und dem Druck der gleichen Substanz in flüssiger Gestalt bei der gleichen Temperatur, für sich allein bestehend (siehe Bedingung *f*) zu beachten. Im letztern Falle kann die Komponente allein als das ganze Gemisch betrachtet werden; ihr Druck ist dann der Gesamtdruck des Gemisches. Andernfalls ist der Gesamtdruck des Gemisches die Summe der Partialdrucke seiner Komponenten. In diesem Sinne ist der Partialdruck einer abwesenden Komponente gleich 0 (wie in Bedingung *d*), denn eine solche Komponente trägt nichts zum Gesamtdruck des Gemisches bei. Diese beiden Fälle — derjenige, in welchem die in Frage kommende Komponente abwesend, ist und derjenige, in welchem sie die ganze Mischung darstellt — sind die beiden Extreme, was diese Komponente anbetrifft.

2. Das Molenverhältnis einer Komponente des Gemisches ist das Verhältnis der vorhandenen Anzahl „Mole" jener Komponente zu der Gesamtzahl der Mole aller vorhandenen Komponenten. Es sei $\varkappa$ die betrachtete Anzahl Komponenten (die nicht notwendigerweise alle im Gemisch vorhanden sein müssen) $n_1, n_2, n_3, \cdots n_\varkappa$ die Zahl der Mole der verschiedenen Komponenten im Gemisch, $x_1, x_2, x_3 \ldots x_\varkappa$ ihre Molenbrüche $p_1, p_2, p_3, \cdots p_\varkappa$ ihre Partialdrucke. Es möge:

$$N = n_1 + n_2 + n_3 \ldots + n_\varkappa \tag{1}$$

sein, dann ist:

$$x_r = \frac{n_r}{N}, \; n_r = N . x_r, \qquad (r = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa) \tag{2}$$

und:

$$x_1 + x_2 + x_3 \ldots + x_\varkappa = 1. \tag{3}$$

Wenn weiterhin $dx_1, dx_2, dx_3, \ldots, dx_\varkappa$ die unendlich kleinen Änderungen der x sind, die unendlich kleinen Änderungen der Zusammensetzung des Gemisches entsprechen, so haben wir nach (3):

$$dx_1 + dx_2 + dx_3 + \cdots + dx_\varkappa = 0. \tag{4}$$

Infolge von (3) sind die x nicht alle unabhängig (wie sich das auch aus [4] ergibt), sondern wenn die Werte von $\varkappa - 1$ x, positiv oder 0 und von einer den Wert 1 nicht übersteigenden Summe, gegeben sind, so wird der Wert des übrigbleibenden x durch (3) bestimmt sein. Wenn, im besondern, irgend eins der x den Wert 1 besitzt, so haben alle übrigen x den gemeinsamen Wert 0, und wenn alle x bis auf ein einziges gleich 0 sind, so wird dieses eine gleich 1 sein. Wenn $x_r = 0$, so haben wir nach (2) $n_r = 0$ und umgekehrt, und die r^{te} Komponente ist abwesend. Wenn $x_r = 1$, so ist die r^{te} Komponente die einzige anwesende, und sie stellt das ganze Gemisch dar. Dann ist jedes n gleich 0, ausgenommen n_r. Wenn wir von jetzt ab von „allen Werten der x" sprechen, so meinen wir alle Gruppen von Werten, die (3) erfüllen.

Nach der Bedingung c ist jeder Partialdruck eine stetige einzigwertige Funktion der x, endlich für alle Werte der x. Infolge von (3) kann er als Funktion von jeden $\varkappa - 1$ der x ausgedrückt werden und durch Ersatz der x durch ihre Werte aus (2) kann er als Funktion der n's ausgedrückt werden. Es wird zweckmässig sein, p_s, den Partialdruck der s^{ten} Komponente, darzustellen durch $p_s^{(n)}$, wenn er als Funktion der n's ausgedrückt wird, durch $p_s^{(x)}$, wenn er als Funktion aller x durch Substitution der n's in Ausdrücken der x aus (2) in $p_s^{(n)}$ ausgedrückt wird, (N fällt heraus, und das Ergebnis der Substitution ist genau das gleiche, als ob jedes n in $p_s^{(n)}$ durch das entsprechende x ersetzt wäre, weil $p_s^{(n)}$ eine homogene Funktion der n's vom Grade 0 ist) und

durch $p_s^{(x)}$, wenn er durch $x_1, x_2, x_3, \ldots, x_{\varkappa-1}$ (ohne $x_\varkappa$) ausgedrückt wird. Es ist zu beachten, dass $p_s^{(n)}$, $p_s^{(\bar{x})}$ und $p_s^{(x)}$ vollkommen bestimmte Ausdrücke sind, aber p_s kann infolge der Beziehung (3) auf viele Arten als Funktion aller x ausgedrückt werden. Dann erhalten wir, da $p_s^{(n)}$ eine homogene Funktion der n's vom Grade 0 ist:

$$n_1 \frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_2} + n_3 \frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_3} + \cdots + n_\varkappa \frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_\varkappa} = 0 \cdot \qquad (5)$$

Ausserdem durch (2):

$$\frac{\partial p_s^{(\bar{x})}}{\partial x_r} = N \frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_r}, \qquad (r = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa) \qquad (6)$$

und durch (3):

$$\frac{\partial p_s^{(x)}}{\partial x_r} = \frac{\partial p_s^{(\bar{x})}}{\partial x_r} - \frac{\partial p_s^{(\bar{x})}}{\partial x_\varkappa} = N\left(\frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_r} - \frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_\varkappa}\right), \quad (r = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1) \qquad (7)$$

aus (7), (2), (3) und (5) folgt:

$$x_1 \frac{\partial p_s^{(x)}}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial p_s^{(x)}}{\partial x_2} + x_3 \frac{\partial p_s^{(x)}}{\partial x_3} + \cdots + x_{\varkappa-1} \frac{\partial p_s^{(x)}}{\partial x_{\varkappa-1}}$$
$$= N\left[\left(x_1 \frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_1} + x_2 \frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_2} + x_3 \frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_3} + \cdots + x_{\varkappa-1} \frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_{\varkappa-1}}\right)\right.$$
$$\left. - (x_1 + x_2 + x_2 + \cdots + x_{\varkappa-1}) \frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_\varkappa}\right] = n_1 \frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_1} + n_2 \frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_2}$$
$$+ n_3 \frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_3} + \cdots + n_{\varkappa-1} \frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_{\varkappa-1}} - (1 - x_\varkappa) N \frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_\varkappa}$$
$$= -N \frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_\varkappa} \cdot \qquad (8)$$

Weiterhin, indem wir $p_s^{(n)}$ als aus $p_s^{(x)}$ durch Substitution der Werte von $x_1, x_2, x_3, \cdots, x_{\varkappa-1}$ in Ausdrücken der n's aus (2) abgeleitet denken, haben wir nach (8):

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_r} &= \frac{1}{N}\left[\frac{\partial p_s^{(x)}}{\partial x_r} - \left(x_1 \frac{\partial p_s^{(x)}}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial p_s^{(x)}}{\partial x_2}\right.\right. \\ &\qquad \left.\left. + x_3 \frac{\partial p_s^{(x)}}{\partial x_3} + \cdots + x_{\varkappa-1} \frac{\partial p_s^{(x)}}{\partial x_{\varkappa-1}}\right)\right] \\ &= \frac{1}{N} \frac{\partial p_s^{(x)}}{\partial x_r} + \frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_\varkappa}, \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

wie auch nach (7).

Gemäss Bedingung d haben wir:

$$p_s = 0, \quad \text{für } x_s = 0, \quad \text{oder } n_s = 0, \quad (s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa), \quad (10)$$

nach Bedingung (e) ist:

$$\frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_r} \text{ endlich für alle Werte der } n\text{'s} \quad (r, s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa) \quad (11)$$

und:

$$\frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_s} \text{ ist nicht 0 für } n_s = 0. \quad (12)$$

Aus Bedingung d oder (10) und (9) folgt:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_r} = 0 \text{ für } n_s = 0 \quad (r, s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa \text{ und } r \lessgtr s),\\
&\frac{\partial p_s^{(x)}}{\partial x_r} = 0 \text{ für } x_s = 0 \quad (r, s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1 \text{ und } r \lessgtr s),\\
&\frac{\partial p_\varkappa^{(x)}}{\partial x_r} = -N \frac{\partial p_\varkappa^{(n)}}{\partial n_\varkappa} \text{ für } x_\varkappa = 0 \quad (r = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1);
\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

so dass:

$$\frac{\partial p_\varkappa^{(x)}}{\partial x_r} \text{ weder 0, noch unendlich ist für } x_\varkappa = 0 \quad (r = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1).$$

Aus (9) folgt:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial p_s^{(n)}}{\partial n_s} &= \frac{1 - x_s}{N} \frac{\partial p_s^{(x)}}{\partial x_s}\\
&= \frac{1}{N} \frac{\partial p_s^{(x)}}{\partial x_s} \text{ für } x_s = 0 \quad (s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1),
\end{aligned} \quad (14)$$

so dass nach (11):

$$\frac{\partial p_s^{(x)}}{\partial x_s} \text{ endlich und nicht 0 ist für } x_s = 0 \quad (s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1). \quad (15)$$

Aus (7) und (11) folgt, dass:

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial p_s^{(x)}}{d x_r} \text{ endlich ist, für alle Werte der } x\\
&\qquad (r = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1; \; s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa)
\end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Durch Bedingung f haben wir:

$$p_s = P_s \text{ für } x_s = 1 \quad (s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa), \quad (17)$$

wo P_s für jeden Wert von s eine vollkommen bestimmte Konstante für die fragliche Temperatur ist.

3. Für jedes Flüssigkeitsgemisch, dass die Bedingungen a. bis g. des § 1 erfüllt, haben wir die verallgemeinerte Duhem-Margulessche Gleichung:

$$n_1 d \ln p_1 + n_2 d \ln p_2 + n_3 d \ln p_3 + \cdots + n_\varkappa d \ln p_\varkappa = 0, \qquad (18)$$

wo „ln" den „natürlichen Logarithmus" bedeutet, und sich die Differentiale auf alle unendlich kleinen Änderungen in dem Molenverhältnis der Komponenten und die entsprechenden unendlich kleinen Änderungen ihrer Partialdrucke bei der gegebenen Temperatur beziehen. Diese Gleichung ist ursprünglich[1]) nur für ein binäres Gemisch angegeben worden, aber die Beweismethode ist auf eine beliebige Komponentenzahl anwendbar. Diese Gleichung kann für andere Gemische gelten oder nicht gelten, als bewiesen sehen wir sie aber bloss für Gemische an, die Bedingungen a. bis g. erfüllen.

Infolge von (2) kann Gleichung (18) geschrieben werden:

$$x_1 d \ln p_1 + x_2 d \ln p_2 + x_3 d \ln p_3 + \ldots + x_\varkappa d \ln p_\varkappa = 0, \qquad (19)$$

oder nach (3):

$$\left.\begin{aligned} & x_1 d \ln \frac{p_1}{p_\varkappa} + x_2 d \ln \frac{p_2}{p_\varkappa} + x_3 d \ln \frac{p_3}{p_\varkappa} + \cdots + x_{\varkappa-1} d \ln \frac{p_{\varkappa-1}}{p_\varkappa} \\ & \qquad + d \ln p_\varkappa = 0, \end{aligned}\right\} \qquad (20)$$

welche Form sich dann bequem verwenden lässt, wenn $x_1, x_2, x_3, \ldots, x_{\varkappa-1}$ als die unabhängigen Variabeln genommen werden. Da diese Gleichung eine homogene lineare Differentialgleichung in bezug auf die $\varkappa$-Funktionen $p_1, p_2, p_3, \ldots, p_\varkappa$, von $\varkappa - 1$ unabhängigen Variabeln ist, so ist sie äquivalent einem System von $\varkappa - 1$ homogenen linearen partiellen Differentialgleichungen in bezug auf diese Funktionen und reicht daher mit den Bedingungen (10) und (17) zur Bestimmung sämtlicher $\varkappa$-Funktionen aus, sobald eine von ihnen bekannt ist. Wir werden es indessen zweckmässiger finden, sie alle von einer andern experimentell zu bestimmenden Funktion abzuleiten.

Da nach (10) $p_s = 0$ für $x_s = 0$, so besteht eine bestimmte positive Potenz von x_s, etwa $x_s^{\varepsilon_s}$ — wo ε_s eine positive ganze oder gebrochene Zahl ist —, derart dass $p_s : x_s^{\varepsilon_s}$ weder 0, noch unendlich ist, für $x_s = 0$, so dass, nach den Bedingungen *c* und *d*, dieses Verhältnis für irgendwelche Werte der x weder 0, noch unendlich ist. Indem wir die p als Funktionen aller x ansehen, setzen wir:

---

[1]) Duhem, Ann. de l'école normale sup. [3] **4**, 9 (1887); Dissolutions et mélanges, 3. mém., Les mélanges doubles, Trav. et mém. de la faculté de Lille, III D (1894); Traité élémentaire de mécanique chimique, Bd. 4, Buch 8, Kap. 7 (1899). — Margules, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **104**, 1243 (1895). — Siehe auch Ostwald, Allgem. Chemie (2. Aufl.), 636 ff., und Nernst, Theoret. Chemie (2. Aufl.) 118. — Eine einfache Ableitung der Gleichung durch Luther findet sich im Ostwaldschen Werk, S. 639.

$$\ln\left(\frac{p_s}{x_s^{\varepsilon_s}}\right) = u_s \quad (s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa); \tag{21}$$

dann ist u_s, infolge von Bedingung c, eine stetige, einzigwertige Funktion der x, endlich für alle Werte der x. Aus (21) folgt[1]):

$$p_s = x_s^{\varepsilon_s} e^{u_s} \quad (s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa), \tag{22}$$

wo gemäss (17):

$$u_s = \ln P_s \text{ für } x_s = 1 \quad (s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa). \tag{23}$$

Nun mögen $x_\varkappa$, die p und die u durch $x_1, x_2, x_3, \ldots, x_{\varkappa-1}$ ausgedrückt werden, dann haben wir für $x_s = 0$ $(s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1)$ nach der Definition der Ableitung, (22) und (15), dass:

$$\frac{dp_s}{dx_s} = \frac{p_s}{x_s} = x_s^{\varepsilon_s - 1} e^{u_s} \tag{24}$$

weder 0 noch unendlich ist.

Daher, da u_s endlich ist, nach (21):

$$\varepsilon_s = 1 \quad (s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1). \tag{25}$$

Auch ist, für $x_s = 0$, d. h. $x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_{\varkappa-1} = 1$ und $u_\varkappa = 0$, gemäss der Definition der Ableitung, (13), (2), (22), (11) und (12):

$$-\frac{dp_\varkappa}{dx_r} = N\frac{dp_\varkappa^{(n)}}{dn_\varkappa} = N\frac{p_\varkappa}{n_\varkappa} = \frac{p_\varkappa}{x_\varkappa} = x_\varkappa^{\varepsilon_\varkappa - 1} e^{u_\varkappa} \tag{26}$$

weder 0, noch unendlich.

Daher ist, weil $u_\varkappa$ endlich ist, nach (21):

$$\varepsilon_\varkappa = 1. \tag{27}$$

Infolge von (25) und (27), (22) wird:

$$p_s = x_s e^{u_s} \quad (s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa), \tag{28}$$

wo natürlich (23) noch gültig ist. Aus (28) folgt:

$$dp_s = (dx_s + x_s du_s) e^{u_s} \quad (s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa), \tag{29}$$

und daher:

$$x_s d \ln p_s = dx_s + x_s du_s \quad (s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa).$$

so dass, wenn wir (4) berücksichtigen, (19) die Gestalt annimmt:

$$x_1 du_1 + x_2 du_2 + x_3 du_3 + \cdots + x_\varkappa du_\varkappa = 0, \tag{30}$$

oder nach (3):

---

[1]) Dies ist im wesentlichen die Margulessche Formel: $p_1 = P_1 x^{\alpha_0} e^u$, wo $u = 0$ für $x = 1$ (siehe loc. cit.). Es scheint manchmal angenommen zu werden, dass diese Formel eine Annahme in sich schliesst, aber es ist klar, dass (21) nur den Gebrauch des Symbols u_s definiert. Die einzige Annahme, die Margules in der Formel, wie er sie angibt, macht, ist, dass u nach positiven ganzen Potenzen von $1 - x$ entwickelt werden kann.

$$\left.\begin{array}{l} x_1 d(u_1 - u_\varkappa) + x_2 d(u_2 - u_\varkappa) + x_3 d(u_3 - u_\varkappa) + \cdots \\ \qquad + x_{\varkappa-1} d(u_{\varkappa-1} - u_\varkappa) + du_\varkappa = 0 \end{array}\right\}, \tag{31}$$

wenn wir alles durch $x_1, x_2, x_3, \ldots, x_{\varkappa-1}$ ausdrücken.

Wenn wir die Vorzeichen sämtlicher Glieder von (31) wechseln, $-du_\varkappa$ unter die übrigen Glieder gleichmässig verteilen und beiden Seiten der Gleichung $\frac{1}{\varkappa-1}(du_1 + du_2 + du_3 + \cdots + du_{\varkappa-1})$ hinzuaddieren, erhalten wir:

$$\left.\begin{array}{l} \left(\frac{1}{\varkappa-1} - x_1\right) d(u_1 - u_\varkappa) + \left(\frac{1}{\varkappa-1} - x_2\right) d(u_2 - u_\varkappa) \\ + \left(\frac{1}{\varkappa-1} - x_3\right) d(u_3 - u_\varkappa) + \cdots + \left(\frac{1}{\varkappa-1} - x_{\varkappa-1}\right) d(u_{\varkappa-1} - u_\varkappa) \\ = \frac{1}{\varkappa-1} d(u_1 + u_2 + u_3 + \cdots + u_{\varkappa-1}). \end{array}\right\} \tag{32}$$

Setzen wir:

$$x_s = \frac{1}{\varkappa-1} - z_s \quad \text{oder:} \quad z_s = \frac{1}{\varkappa-1} - x_s \quad (s = 1, 2, 3, \ldots \varkappa-1) \tag{33}$$

und:

$$\frac{1}{\varkappa-1}(u_1 + u_2 + u_3 + \cdots + u_{\varkappa-1}) = \omega, \tag{34}$$

indem wir $z_1, z_2, z_3, \ldots, z_{\varkappa-1}$ als neue unabhängige Variable nehmen, durch welche die x, u und p und die neue Funktion ω ausgedrückt werden sollen, so haben wir[1]) nach (32):

$$\left.\begin{array}{l} z_1 d(u_1 - u_\varkappa) + z_2 d(u_2 - u_\varkappa) + z_3 d(u_3 - u_\varkappa) + \cdots \\ \qquad + z_{\varkappa-1} d(u_{\varkappa-1} - u_\varkappa) = d\omega \end{array}\right\} \tag{35}$$

---

[1]) Die Methode, die wir auf (35) anwenden werden, um $u_1, u_2, u_3, \ldots, u_\varkappa$ aus ω als Funktionen der z zu bestimmen, kann auch auf (31) angewendet werden, um $u_1, u_2, u_3, \ldots, u_{\varkappa-1}$ aus $u_\varkappa$ als Funktionen der x zu bestimmen. Auch hätten wir, wenn wir nach Änderung der Vorzeichen aller Glieder von (31) nur $\varkappa - 1$ $\varkappa$-tel von $-du_\varkappa$ unter die andern Glieder verteilt hätten, $\frac{1}{\varkappa}(du_1 + du_2 + du_3 + \cdots + du_\varkappa)$ auf beiden Seiten der Gleichung hinzugefügt und $x_s = \frac{1}{\varkappa} - z_s$ $(s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1)$ und $\frac{1}{\varkappa}(u_1 + u_2 + u_3 + \cdots + u_\varkappa) = \omega$ gesetzt hätten, dieselbe Gleichung (35) mit den neuen Variabeln z und der neuen Funktion ω erhalten. Die Bestimmung von $u_1, u_2, u_3, \ldots u_\varkappa$ und dieser Funktion ω in Ausdrücken der neuen z folgt dem gleichen Gange wie im Text. Für ein binäres Gemisch ($\varkappa = 2$) ist diese Methode der oben angegebenen vorzuziehen, weil hier der absolute Wert irgend eines z nie $1/2$ übersteigt, während er oben 1 betragen kann (für das entsprechende $x = 0$). Aber für Werte $\varkappa \gtreqless 3$ gibt die im Text angeführte Methode den kleinern maximalen absoluten Wert irgend eines z, nämlich $\frac{\varkappa-2}{\varkappa-1}$ an Stelle von $\frac{\varkappa-1}{\varkappa}$ (für das entsprechende $x = 1$).

Da $x_s (s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1)$ jeden beliebigen Wert zwischen 0 und 1 besitzen kann, kann z_s jeden Wert zwischen $-\frac{\varkappa - 2}{\varkappa - 1}$ und $+\frac{1}{\varkappa - 1}$ haben, so dass der absolute Wert von z_s immer kleiner als 1 ist, was einen entschiedenen Vorteil bietet, sobald wir es mit unendlichen Reihen der Variabeln zu tun haben. Denn je kleiner die Absolutwerte der Variabeln, um so leichter lässt sich die Konvergenz einer solchen Reihe bestimmen, und um so weniger Glieder werden wahrscheinlich zur Beurteilung ihres Wertes bis zu einem gegebenen Genauigkeitsgrade erforderlich sein. Später haben wir eine besondere Methode zur Behandlung eines binären Gemisches angegeben, welche der in der letzten Fussnote erwähnten praktisch äquivalent ist. Mit Hilfe dieser Methode haben wir die Formeln (26) aus tatsächlichen Beobachtungen für mehrere binäre Gemische berechnet. Wir haben auch dieselben Formeln in Ausdrücken der x berechnet, und die Spezialmethode hat nicht nur den Vorteil der Verwendung von Variabeln mit kleinern Absolutwerten, sondern sie gibt auch für die u Reihen mit rascher abnehmenden Koeffizienten, als die frühere. Es scheint aber nicht möglich zu sein, vorherzusagen, dass die Reihe der u immer um so konvergenter sein oder um so rascher abnehmende Koeffizienten haben wird, je kleiner die Absolutwerte der ins Spiel kommenden Variabeln sind.

4. Für $x_r = 0 \quad (r = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1)$ haben wir nach (29) und (24):

$$\frac{\partial p_r}{\partial x_r} = \left(1 + x_r \frac{\partial u_r}{\partial x_r}\right) e^{u_r} = e^{u_r},$$

$$\frac{\partial p_r}{\partial x_k} = x_r \frac{\partial u_r}{\partial x_k} e^{u_r} = 0 \qquad (k = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1 \text{ und } k \gtrless r),$$

so dass nach (16):

$$x_r \frac{\partial u_r}{\partial x_k} = 0 \qquad (k = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1),$$

und daher:

$$x_r du_r = 0; \tag{36}$$

auch haben wir für $x_\varkappa = 0$ nach (29), (4) und (26):

$$\frac{\partial p_\varkappa}{\partial x_k} = \left(-1 + x_\varkappa \frac{\partial u_\varkappa}{\partial x_k}\right) e^{u_\varkappa} = -e^{u_\varkappa} \qquad (k = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1).$$

so dass nach (16):

$$x_\varkappa \frac{\partial u_\varkappa}{\partial x_k} = 0 \qquad (k = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1),$$

und daher:

$$x_\varkappa du_\varkappa = 0. \tag{37}$$

Es ist nicht selbstverständlich, dass $x_r du_r = 0$ für $x_r = 0$, da eine oder mehrere Ableitungen von u_r unendlich sein könnten, aber (36) und (37) ergaben hier, dass, selbst wenn $\frac{\partial u_r}{\partial x_k}$ für $x_r = 0$ unendlich

ist, es unendlich von so niedriger Ordnung ist, dass sein Produkt mit x_r^1 0 beträgt.

Wenn nun $x_s = 1$ $(s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa)$, so sind alle andern x gleich 0, gemäss (3), und daher reduziert sich Gleichung (28) infolge von (36) und (37) auf:

$$du_s = 0. \tag{38}$$

Daher nach (27) und (23):

$$dp_s = P_s dx_s \text{ für } x_s = 1 \quad (s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa), \tag{39}$$

das ist, nach (4):

$$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} \dfrac{\partial p_s}{\partial x_s} = P_s \\ \dfrac{\partial p_s}{\partial x_r} = 0 \end{array}\right\} \text{ für } x_s = 1 \quad (r, s = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1 \text{ und } r \lesseqgtr s) \\ \dfrac{\partial p_\varkappa}{\partial x_r} = -P_\varkappa \text{ für } x_\varkappa = 1 \quad (r = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1) \end{array}\right\} \tag{40}$$

Gleichung (40) drückt das Raoultsche Gesetz aus, welches, wie hieraus ersichtlich, für ein Gemisch aus beliebig vielen Komponenten gilt und unabhängig von allen Annahmen, ausgenommen den in den Bedingungen a—g gemachten[1]), ist.

5. Indem wir zur Gleichung (35) zurückkehren, nehmen wir an, dass die Funktionen u nach positiven ganzen Potenzen der z entwickelt werden können. Das ist nach (33) gleichbedeutend mit der Annahme, dass die u nach positiven ganzen Potenzen der x entwickelbar sind. Dann kann nach (34) ω in ähnlicher Weise entwickelt werden. Jedes Glied einer solchen Entwicklung hat die Form $z_1^{g_1}, z_2^{g_2}, z_3^{g_3}, \ldots, z_{\varkappa-1}^{g_{\varkappa-1}}$, multipliziert mit einem konstanten Koeffizienten, wo jeder der Exponenten $g_1, g_2, g_3, \ldots, g_{\varkappa-1}$ eine positive ganze Zahl oder 0 ist. Es sei der

[1]) Gahl, Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 192 (1900), hat erörtert, was eintreten könnte, wenn der letzte Teil unserer Bedingung e nicht erfüllt wäre, aber seine Fälle sind rein hypothetisch. Indem er nur ein binäres Gemisch betrachtet, nimmt er an, dass der Partialdruck p einer Komponente proportional einer Potenz des entsprechenden Molenbruches x ist, deren Exponent eine ganze Zahl von einem so hohen Wert wie 2 ist, während es nicht einmal sicher ist, dass dieser Druck nach ganzen Potenzen von x entwickelbar ist. Er sagt, dass es häufig eintritt, dass $\dfrac{\partial p}{\partial x} = 0$, aber er gibt keinen besondern Fall an. Es ist wohl zu bezweifeln, ob ein Gemisch eine Komponente haben kann, für welche diese Bedingung erfüllt ist, falls nicht $p = 0$ für jeden Wert von x, in welchem Fall die Komponente keinen eigenen Druck hat, und die Duhem-Margulessche Gleichung für kein Gemisch, das diese Komponente enthält, bewiesen ist.

Koeffizient des Produktes von Potenzen der z, die gerade in u_r geschrieben worden sind, durch $a^{(r)}_{g_1, g_2, g_3, \ldots, g_{\varkappa-1}}$ und der Koeffizient des gleichen Produktes von Potenzen der z in ω durch $c_{g_1, g_2, g_3, \ldots, g_{\varkappa-1}}$ dargestellt. Dann ist:

$$u_r = \Sigma_g a^{(r)}_{g_1, g_2, g_3, \ldots, g_{\varkappa-1}} \quad z_1^{g_1} z_2^{g_2} z_3^{g_3} \ldots z_{\varkappa-1}^{g_{\varkappa-1}} \tag{41}$$

und:

$$\omega = \Sigma_g c_{g_1, g_2, g_3, \ldots, g_{\varkappa-1}} \quad z_1^{g_1} z_2^{g_2} z_3^{g_3} \ldots z_{\varkappa-1}^{g_{\varkappa-1}}. \tag{42}$$

Hierin bedeutet Σ_g die Summe der darauf folgenden Ausdrücke für alle möglichen Kombinationen aller möglichen Zahlen $g_1, g_2, g_3, \cdots, g_{\varkappa-1}$, von denen jede eine positive ganze Zahl oder 0 ist. Der Kürze halber werden wir $a^{(r)}\ldots\ldots$ anstatt $a^{(r)}_{g_1, g_2, g_3, \ldots, g_{\varkappa-1}}$ und $c\ldots\ldots$ anstatt $c_{g_1, g_2, g_3, \ldots, g_{\varkappa-1}}$ schreiben. Jeder Koeffizient mit einem g zwischen den Punkten, dem $+1$ oder -1 hinzugefügt ist, soll das Ergebnis einer Zu- oder Abnahme jener besondern Suffixe um 1 ohne Änderung der übrigen Suffixe darstellen. So bedeutet $a^{(r)}\ldots_{g_k-1}\ldots$ den Koeffizienten von u_r, der von $a^{(r)}_{g_1, g_2, g_3, \ldots, g_{\varkappa-1}}$ hergeleitet ist, indem man $g_k - 1$ anstatt g_k als k-ten Suffix schreibt, und $c\ldots_{g_k+1}\ldots$ bedeutet den Koeffizienten von ω, der sich von $c_{g_1, g_2, g_3, \ldots, g_{\varkappa-1}}$ herleitet, indem man $g_k + 1$ an Stelle von g_k als den k-ten Suffix schreibt.

Gleichung (35) ist äquivalent dem Satz von $\varkappa - 1$ homogenen, linearen partiellen Differentialgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} z_1 \frac{\partial(u_1 - u_\varkappa)}{\partial z_r} + z_2 \frac{\partial(u_2 - u_\varkappa)}{\partial z_r} + \cdots + z_{\varkappa-1} \frac{\partial(u_{\varkappa-1} - u_\varkappa)}{\partial z_r} \\ = \frac{\partial \omega}{\partial z_r} \quad (r = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1). \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

Durch Substitution der Ausdrücke (41) und (42) für die u und ω und Gleichsetzen der Koeffizienten ähnlicher Produkte von Potenzen der z auf beiden Seiten jeder der Gleichungen (43) haben wir für jeden Satz von Werten von $g_1, g_2, g_3, \ldots, g_{\varkappa-1}$:

$$\left.\begin{aligned} \sum_{k=1}^{k=\varkappa-1} g_r \,(a^{(k)}\ldots_{g_k-1}\ldots - a^{(\varkappa)}\ldots_{g_k-1}\ldots) = g_r c\ldots\ldots \\ (r = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1), \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

wo $\sum\limits_{k=1}^{k=\varkappa-1}$ die Summe der darauf folgenden Glieder für alle Werte von k von 1 bis $\varkappa - 1$ bedeutet. Der auf der linken Seite von (44) tatsächlich hingeschriebene Ausdruck ist nämlich der Koeffizient von $z^{g_1} z\ \ z^{g_2} \ldots z_r^{g_r-1} \ldots z_{\varkappa-1}^{g_{\varkappa-1}}$ in dem k-ten Glied der linken Seite der r-ten

Gleichung (43), und die rechte Seite von (44) ist der Koeffizient desselben Produktes von Potenzen der z auf der rechten Seite der r-ten Gleichung (43). Es ist aber zu beachten, dass der numerische Multiplikator des r-ten Ausdruckes der r-ten Gleichung (44) (der Ausdruck, für den $k = r$) gleich $g_r - 1$ und nicht g_r ist, und dass der k-te Ausdruck der linken Seite der r-ten Gleichung (44) auszulassen ist, wenn das k-te g der fraglichen Gruppe (das ist g_k) gleich 0 ist. Die r-te Gleichung (44) fällt weg, wenn für die in Rede stehende Gruppe $g_r = 0$.

Die linken Seiten der Gleichung (43) haben keine konstanten Ausdrücke, und daher haben die Ableitungen von ω nach $z_1, z_2, z_3, \ldots, z_{\varkappa-1}$ keine konstanten Ausdrücke, d. h.:

$$c_{1(k)} = 0 \qquad (k = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1). \tag{45}$$

Hier bedeutet $c_{1(k)}$ den Koeffizienten von z_k in ω (das c, dessen Suffixe alle 0 sind, mit Ausnahme des k-ten, und dieser ist 1). Wenn weiterhin $a_0^{(r)}$ und c_0 der Kürze halber zur Bezeichnung der konstanten Glieder von u_r, resp. ω benutzt werden, so haben wir nach (34):

$$a_0^{(1)} + a_0^{(2)} + a_0^{(3)} + \cdots + a_0^{(\varkappa-1)} = (\varkappa - 1)\, c_0. \tag{46}$$

Wenn wir für eine gegebene Gruppe von Werten von $g_1, g_2, g_3, \ldots, g_{\varkappa-1}$ schreiben:

$$g_1 + g_2 + g_3 + \cdots + g_{\varkappa-1} = G, \tag{47}$$

und das System von r Gleichungen (44) für diese Gruppe zusammenaddieren, indem wir uns dessen erinnern, was wir über den numerischen Koeffizienten des Gliedes jeder Gleichung, welcher der Zahl dieser Gleichung im System entspricht, gesagt haben, so finden wir:

$$(G - 1) \sum_{k=1}^{k=\varkappa-1} (a^{(k)}\ldots_{g_k-1}\ldots - a^{(\varkappa)}\ldots_{g_k-1}\ldots) = Gc\ldots\ldots \tag{48}$$

Indem wir $G - 1$-mal die r-te Gleichung (44) von g_r-mal Gleichung (48) abziehen, erhalten wir:

$$(G - 1)\,(a^{(r)}\ldots_{g_r-1}\ldots - a^{(\varkappa)}\ldots_{g_r-1}\ldots) = g_r c\ldots\ldots,$$

oder, indem wir $g_r + 1$ anstatt g_r schreiben, indem wir die Bezeichnungsweise (47) beibehalten:

$$G\,(a^{(r)}\ldots\ldots - a^{\varkappa}\ldots\ldots) = (g_r + 1)\, c\ldots_{g_r+1}\ldots \quad (r = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1) \tag{49}$$

für jede Gruppe von Werten von $g_1, g_2, g_3, \ldots, g_{\varkappa-1}$, die nicht alle gleich 0 sind. Es ist nämlich klar, dass die konstanten Glieder der u in Gleichungen (43) nicht vorkommen werden, da sie durch Differentiation eliminiert worden sind; sie werden später bestimmt werden. Es mag

bemerkt werden, dass die Bezeichnungsweise (47) uns in den Stand setzt, die Gleichungen (45) folgendermassen zu schreiben:

$$c_{\dots\dots} = 0, \text{ wenn } G = 1. \tag{50}$$

Die $\varkappa - 1$ Gleichungen (49) können geschrieben werden:

$$a^{(r)}_{\dots\dots} - a^{(\varkappa)}_{\dots\dots} = \frac{g_r + 1}{G} c_{\dots g_r+1 \dots}, \quad (r = 1, 2, 3, \dots, \varkappa - 1 \text{ und } 1 \overline{\gtrless} G), \tag{51}$$

deren Summe, nach (46) ist:

$$(\varkappa - 1) c_{\dots\dots} - (\varkappa - 1) a^{(\varkappa)}_{\dots\dots} = \frac{1}{G} \sum_{k=1}^{k=\varkappa-1} (g_k + 1) c_{\dots g_k+1 \dots},$$

woraus folgt:

$$a^{(\varkappa)}_{\dots\dots} = c_{\dots\dots} - \frac{1}{(\varkappa - 1) G} \sum_{k=1}^{k=\varkappa-1} (g_k + 1) c_{\dots g_k+1 \dots}, \tag{52}$$

für jede Gruppe von Werten von $g_1, g_2, g_3, \dots, g_{\varkappa-1}$, die nicht alle 0 sind. Indem wir $a^{(\varkappa)}_{\dots\dots}$ aus (52) in (51) substituieren, erhalten wir:

$$\left. \begin{aligned} a^{(r)}_{\dots\dots} = c_{\dots\dots} - \frac{1}{(\varkappa - 1) G} \sum_{k=1}^{k=\varkappa-1} (g_k + 1) c_{\dots g_k+1 \dots} \\ + \frac{g_r + 1}{G} c_{\dots g_r+1 \dots}, \quad (r = 1, 2, 3, \dots, \varkappa - 1), \end{aligned} \right\} \tag{53}$$

für jede Gruppe von Werten $g_1, g_2, g_3, \dots, g_{\varkappa-1}$, die nicht alle 0 sind. Man sieht, dass der zusammengesetzte Multiplikator von $c_{\dots g_r+1 \dots}$ in (53) ist:

$$-\frac{g_r + 1}{(\varkappa - 1) G} + \frac{g_r + 1}{G} = + \frac{\varkappa - 2}{\varkappa - 1} \frac{g_r + 1}{G}. \tag{54}$$

Die Koeffizienten der u sind alle in Ausdrücken der Koeffizienten von ω durch (52) und (53) angegeben, mit Ausnahme der konstanten Glieder.

Wir haben nach (23) $u_r = \ln P_r$ für $x_r = 1$, das ist nach (33) für $z_r = -\frac{\varkappa - 2}{\varkappa - 1}$ und $z_s = +\frac{1}{\varkappa - 1}$ $(r, s = 1, 2, 3, \dots, \varkappa - 1$ und $s \gtrless r)$; aber $u_\varkappa = \ln P_\varkappa$ für $x_\varkappa = 1$, d. i. nach (3) für $x_1 = x_2 = x_3 = \dots = x_{\varkappa-1} = 0$ oder für $z_r = \frac{1}{\varkappa - 1}$ $(r = 1, 2, 3, \dots, \varkappa - 1)$.

Durch Substitution dieser Werte der z in (41) haben wir:

$$\ln P_r = \sum_g (-1)^{g_r} \frac{(\varkappa - 2)^{g_r}}{(\varkappa - 1)^G} a^{(r)}_{\dots\dots} \quad (r = 1, 2, 3, \dots, \varkappa - 1)$$

und: $$\ln P_\varkappa = \sum_g \frac{1}{(\varkappa - 1)^G} a^{(\varkappa)}_{\dots\dots};$$

das ist, wenn $\sum\limits_{1 \overline{<} G}$ dieselbe Summation bedeutet wie Σ_g mit Auslassung des Gliedes, für das $G = 0$ ist,

$$a_0^{(r)} = \ln P_r - \sum_{1 \overline{<} G} (-1)^{g_r} \frac{(\varkappa - 2)^{g_r}}{(\varkappa - 1)^G} a^{(r)} \ldots\ldots \quad (r = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1) \qquad (55)$$

und:

$$a_0^{(\varkappa)} = \ln P_\varkappa - \sum_{1 \overline{<} G} \frac{1}{(\varkappa - 1)^G} a^{(\varkappa)} \ldots\ldots \qquad (56)$$

Durch Substitution der Ausdrücke für $a^{(r)} \ldots\ldots (1 \overline{<} G)$ aus (53) in (55), indem wir $\sum\limits_{2 \overline{<} G}$ zur Bezeichnung derselben Summation wie Σ_g mit Auslassung der Glieder, für welche $G = 0$ oder 1 ist, verwenden, und unter Berücksichtigung von (50), finden wir:

$$a_0^{(r)} = \ln P_r + \sum_{2 \overline{<} G} (-1)^{g_r} \frac{(\varkappa - 2)^{g_r}}{(\varkappa - 1)^G} c \ldots\ldots \left[-1 + \frac{G - g_r}{G - 1} - \frac{g_r}{(\varkappa - 2)(G - 1)} + \frac{(\varkappa - 1) g_r}{(\varkappa - 2)(G - 1)} \right]$$

$$= \ln P_r + \sum_{2 \overline{<} G} (-1)^{g_r} \frac{(\varkappa - 2)^{g_r}}{(\varkappa - 1)^G (G - 1)} c \ldots\ldots \qquad (57)$$

$$(r = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1).$$

Durch Substitution der Ausdrücke für $a^{(\varkappa)} \ldots\ldots (1 \overline{<} G)$ aus (52) in (56) unter Berücksichtigung von (50) finden wir:

$$a_0^{(\varkappa)} = \ln P_\varkappa + \sum_{2 \overline{<} G} \frac{1}{(\varkappa - 1)^G} c \ldots\ldots \left[-1 + \frac{G}{G - 1} \right]$$

$$= \ln P_\varkappa + \sum_{2 \overline{<} G} \frac{1}{(\varkappa - 1)^G (G - 1)} c \ldots\ldots \qquad (58)$$

Aus (41) und (51) folgt:

$$\left. \begin{aligned} u_r - u_\varkappa = a_0^{(r)} - a_0^{(\varkappa)} + \sum_{1 \overline{<} G} \frac{g_r + 1}{G} c_{\ldots g_r + 1 \ldots} z_1^{g_1} z_2^{g_2} z_3^{g_3} \ldots z_{\varkappa - 1}^{g_{\varkappa - 1}} \\ (r = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1), \end{aligned} \right\} \qquad (59)$$

wo nach (57) und (58) der konstante Ausdruck der rechten Seite:

$$a_0^{(r)} - a_0^{(\varkappa)} = \ln \frac{P_r}{P_\varkappa} + \sum_{2 \overline{<} G} \frac{(-1)^{g_r} (\varkappa - 2)^{g_r} - 1}{(\varkappa - 1)^G (G - 1)} c \ldots\ldots \qquad (60)$$

ist, auch ist nach (28) und (33):

$$u_r - u_\varkappa = \ln\left(\frac{p_r x_\varkappa}{p_\varkappa x_r}\right). \tag{61}$$

Gleichungen (59) und (61) dienen zur Bestimmung von ω und schliesslich von u_r ($r = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1$) und den Formeln (28) für die Partialdrucke in Gemischen von beliebigen gegebenen Komponenten aus tatsächlichen Beobachtungen von Gemischen dieser Komponenten in verschiedenen Verhältnissen. Von einer solchen Beobachtung nehmen wir an, dass sie uns die Werte von $x_1, x_2, x_3, \ldots, x_\varkappa$, $p_1 : p_\varkappa$, $p_2 : p_\varkappa$, $p_3 : p_\varkappa, \ldots, p_{\varkappa-1} : p_\varkappa$ liefert. Aus diesen Werten werden nach (61) $u_r - u_\varkappa$ ($r = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1$) und nach (33) z_k ($k = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1$) bestimmt. Nach Substitution des Wertes von $u_r - u_\varkappa$ für einen beliebigen Wert von r und der Werte der z in (59) erhalten wir eine lineare Gleichung in bezug auf die Koeffizienten $c \ldots\ldots$ für $2 \overline{\gtrless} G$ und in bezug auf die Konstante $a_0^{(r)} - a_0^{(\varkappa)}$ Jede Beobachtung liefert $\varkappa - 1$ solche Gleichungen in bezug auf die c und in bezug auf die ($\varkappa - 1$) Konstanten, entsprechend den $\varkappa - 1$ Werten von r. So weit wir wissen, ist ω eine unendliche Reihe in bezug auf die z, aber in der Praxis müssen wir annehmen, dass letztere konvergent ist, und dass wir eine genügende Annäherung an sie erzielen werden, wenn wir eine bestimmte Anzahl ihrer Glieder nehmen. Da im allgemeinen kein Grund für die Annahme vorhanden sein wird, dass ein Unterschied in der Grössenordnung der verschiedenen x und daher der verschiedenen z vorliegt, so sind die Glieder von ω, die von gleicher Grössenordnung sind, solche, die von gleichem Grade in bezug auf z sind, d. h. solche, für welche G in der Bezeichnungsweise (47) denselben Wert hat. Das natürliche Verfahren wird dann sein, dass man das Aggregat von Gliedern von ω, deren Grad eine bestimmte Zahl nicht überschreitet, als genügende Annäherung an den gesamten Ausdruck betrachtet. Mit andern Worten, wir beschliessen, jeden Koeffizienten $c \ldots\ldots$, dessen Suffixe, zusammenaddiert, eine bestimmte Zahl überschreiten, zu vernachlässigen. Die Grenze des Grades der in Betracht gezogenen Glieder wird von der Genauigkeit und von der Zahl der Beobachtungen abhängen. Die Zahl der Beobachtungen müssen mindestens ausreichen, um so viele Gleichungen (59) ($\varkappa - 1$ für jede Beobachtung) zu liefern, als Koeffizienten von ω zu bestimmen sind plus $\varkappa - 1$ (für die $\varkappa - 1$ Konstanten $a_0^{(r)} - a_0^{(\varkappa)}$). Es ist indessen vorteilhafter, eine viel höhere Anzahl von Beobachtungen zu verwenden, und die Gleichungen (59) nach der Methode der kleinsten Quadrate zu lösen. Je grösser die Zahl der Beobachtungen ist, eine um so grössere Genauigkeit kann man für die

Werte der daraus berechneten Koeffizienten erwarten. In der Tat können durch Erhöhung der Zahl der Beobachtungen Formeln erhalten werden, mit deren Hilfe die Partialdrucke für gegebene Molenverhältnisse der Bestandteile viel genauer zu berechnen sind, als sie sich beobachten lassen. Um aber diese Erhöhung der Genauigkeit zu erzielen, wird es erforderlich sein, die numerischen Bestimmungen auf einige Stellen mehr auszuführen, als durch die Beobachtungen gegeben werden.

Wenn die c für $2 \overline{\overline{<}} G$ aus (59) bestimmt worden sind, können die a für $1 \overline{\overline{<}} G$ aus (52) und (53) unter gebührender Berücksichtigung von (50) berechnet werden, und dann kann nach (28) und (41) $a_0^{(r)}$ ($r = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa$) aus einer beliebigen Beobachtung zu:

$$a_0^{(r)} = \ln\left(\frac{p_r}{x_r}\right) - \sum_{1 < G} a^{(r)}_{\ldots\ldots} z_1^{g_1} z_2^{g_2} z_3^{g_3} \ldots z_{\varkappa-1}^{g_{\varkappa-1}} \quad (r = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa) \tag{62}$$

gefunden werden.

Schliesslich werden P_r ($r = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa - 1$) und $P_\varkappa$ aus (57) und (58) gefunden.

Nach Berechnung der Werte der a können die Partialdrucke für eine beliebige Zusammensetzung des Gemisches leicht aus (62) ermittelt werden, ohne auf (28) zurückzugehen.

Das konstante Glied in ω hat an der Bestimmung keinen Anteil, sein Wert ist aber, falls seine Kenntnis erwünscht ist, nach (46) und (57):

$$\left.\begin{aligned} c_0 = \frac{1}{\varkappa - 1} \ln(P_1 P_2 P_3 \ldots P_{\varkappa-1}) + \\ \sum_{2 < G} \frac{c_{\ldots\ldots}}{(\varkappa - 1)^{G+1}(G-1)} \sum_{k=1}^{k=\varkappa-1} (-1)^{g_k} (\varkappa - 2)^{g_k}. \end{aligned}\right\} \tag{63}$$

Spezialmethode für binäre Gemische.

6. Für ein binäres Gemisch ist die in der Fussnote zu (35) zur Auswahl angegebene Methode der oben entwickelten allgemeinen Methode vorzuziehen, aber wir geben noch eine weitere Methode für diesen Fall. Soweit die Formeln einander entsprechen, bezeichnen wir sie mit den gleichen Zahlen, wie bei der allgemeinen Methode, nur unter Hinzufügung eines Index.

Nach (28) und (23) haben wir:

$$p_1 = x_1 e^{u_1}, \qquad p_2 = x_2 e^{u_2}, \tag{28'}$$

wo: $u_1 = \ln P_1$ für $x_1 = 1$, $\quad u_2 = \ln P_2$ für $x_2 = 1$. $\quad$ (23′)

Wir setzen: $x_1 = {}^1\!/_2 + z$, $\quad x_2 = {}^1\!/_2 - z$ $\quad$ (33′)

und: $u_1 - u_2 = \omega$. $\quad$ (34)

Dann ist: $(^1/_2 + z)\,du_1 + (^1/_2 - z)\,du_2 = 0,$ (30′)

so dass: $du_1 = (^1/_2 - z)\,d\omega, \qquad du_2 = -(^1/_2 + z)\,d\omega.$ (64)

Wir setzen:

$$u_1 = \sum_g a_g^{(1)} z^g, \qquad u_2 = \sum_g a_g^{(2)} z^g, \tag{41′}$$

$$\omega = \sum_g c_g z^g. \tag{42′}$$

Dann ist, nach (64):

$$\sum_{1 \overline{<} g} g a_g^{(1)} z^{g-1} = {}^1/_2 \sum_{1 \overline{<} g} g c_g z^{g-1} - \sum_{1 \overline{<} g} g c_g z^g,$$

$$\sum_{1 \overline{<} g} g a_g^{(2)} z^{g-1} = -{}^1/_2 \sum_{1 \overline{<} g} g c_g z^{g-1} - \sum_{1 \overline{<} g} g c_g z^g,$$

so dass:

$$a_g^{(1)} = {}^1/_2 c_g - \frac{g-1}{g} c_{g-1} \tag{53′}$$

$$a_g^{(2)} = -{}^1/_2 c_g - \frac{g-1}{g} c_{g-1} \tag{52}$$

$(1 \overline{<} g)$,

und, im besondern:

$$a_1^{(1)} = {}^1/_2 c_1, \qquad a_1^{(2)} = {}^1/_2 c_1.$$

Auch nach (23′) und (41′), da $z = {}^1/_2$, $x_1 = 1$ entspricht und $z = -{}^1/_2$, $x_2 = 1$ entspricht, nach (33′):

$$a_0^{(1)} = \ln P_1 - \sum_{1 \overline{<} g} a_g^{(1)} \frac{1}{2^g} = \ln P_1 - \sum_{1 \overline{<} g} \frac{c_g}{2^{g+1}}$$

$$+ \sum_{1 \overline{<} g} \frac{g c_g}{(g+1)\,2^{g+1}} = \ln P_1 - \sum_{1 \overline{<} g} \frac{c_g}{2^{g+1}(g+1)}, \tag{57′}$$

$$a_0^{(2)} = \ln P_2 - \sum_{1 \overline{<} g} (-1)^g a_g^{(2)} \frac{1}{2^g} = \ln P_2 + \sum_{1 \overline{<} g} (-1)^g \frac{c_g}{2^{g+1}}$$

$$- \sum_{1 \overline{<} g} (-1)^g \frac{g c_g}{(g+1)\,2^{g+1}} = \ln P_2 + \sum_{1 \leq g} (-1)^g \frac{c_g}{2^{g+1}(g+1)} \tag{58′}$$

Nun ist, nach (42′), (34′) und (28′):

$$\sum_g c_g z^g = ln\left(\frac{p_1 x_2}{p_2 x_1}\right), \tag{61′}$$

wodurch jede gewünschte Anzahl der Koeffizienten c_g aus einer genügenden Anzahl von Gruppen entsprechender Werte x_1, x_2, z, p_1 und p_2 berechnet werden kann. Aus diesen Werten der c können die Werte von $a_g^{(1)}$ und $a_g^{(2)}$ für g bis zur Grösse 1 und nicht grösser als

der grösste Suffix irgend eines c plus 1 nach (53′) und (52′) berechnet werden. Dann haben wir aus irgend einer Gruppe entsprechender Werte von z, p_1 und p_2 nach (28′) und (41′):

$$a_0^{(1)} = \ln \frac{p_1}{x_1} - \sum_{1 \leqq g} a_g^{(1)} z^g, \qquad a_0^{(2)} = \ln \frac{p_2}{x_2} - \sum_{1 \leqq g} a_g^{(2)} z_g, \tag{62'}$$

wo nach (53′), (52′) und (61′):

$$\sum_{1 \leqq g} a_g^{(1)} z^g = {}^1\!/_2 \sum_{1 \leqq g} c_g z^g - \sum_{1 \leqq g} \frac{g}{g+1} c_g z^{g+1}$$

$$= ({}^1\!/_2 - z) \sum_{1 \leqq g} c_g z^g + z \sum_{1 \leqq g} \frac{c_g}{g+1} z^g$$

$$= x_2 \left[\ln \frac{p_1 x_2}{p_2 x_1} - c_0 \right] + z \sum_{1 \leqq g} \frac{c_g}{g+1} z^g,$$

$$\sum_{1 \leqq g} a_g^{(2)} z^g = -{}^1\!/_2 \sum_{1 \leqq g} c_g z^g - \sum_{1 \leqq g} \frac{g}{g+1} c_g z^{g+1}$$

$$= -({}^1\!/_2 + z) \sum_{1 \leqq g} c_g z^g + z \sum_{1 \leqq g} \frac{c_g}{g+1} z^g$$

$$= -x_1 \left[\ln \left(\frac{p_1 x_2}{p_2 x_1} \right) - c_0 \right] + z \sum_{1 \leqq g} \frac{c_g}{g+1} z^g,$$

so dass:

$$\left.\begin{aligned} a_0^{(1)} &= x_1 \ln \left(\frac{p_1}{x_1} \right) + x_2 \left[\ln \left(\frac{p_2}{x_2} \right) + c_0 \right] - z \sum_{1 \leqq g} \frac{c_g}{g+1} z^g, \\ a_0^{(2)} &= x_1 \left[\ln \left(\frac{p_1}{x_1} \right) - c_0 \right] + x_2 \ln \left(\frac{p_2}{x_2} \right) - z \sum_{1 \leqq g} \frac{c_g}{g+1} z^g, \end{aligned}\right\} \tag{65}$$

woraus, nach (33′) und (34′) folgt:

$$a_0^{(1)} + a_0^{(2)} = 2 \left[x_1 \ln \left(\frac{p_1}{x_1} \right) + x_2 \ln \left(\frac{p_2}{x_2} \right) \right] - 2z \sum_g \frac{c_g}{g+1} z^g, \tag{66}$$

$$a_0^{(1)} - a_0^{(2)} = c_0. \tag{67}$$

Dann werden $a_0^{(1)}$ und $a_0^{(2)}$ aus einer einzigen Beobachtung nach (65) oder nach (66) und (67) bestimmt. Schliesslich werden P_1 und P_2 nach (57′) und (58′) bestimmt.

Ternäre Gemische.

7. Um zu zeigen, wie sich die allgemeine Methode in der Praxis darstellt, geben wir die Formeln und Gleichungen für den Fall eines

ternären Gemisches ($\varkappa = 3$), indem wir die Glieder von ω vernachlässigen, die von höherem als dem vierten Grade in bezug auf die z sind. Das bringt es mit sich, nach (52) und (53), dass Glieder von u_1, u_2 und u_3, die von höherem als vom vierten Grade in bezug auf die z sind, ebenfalls zu vernachlässigen sind. Die Formeln sollen wie bei der allgemeinen Methode numeriert werden, doch soll jede Zahl mit 2 Indices versehen werden, um diesen besondern Fall zu unterscheiden.

$$p_1 = x_1 e^{u_1},\ p_2 = x_2 e^{u_2},\ p_3 = x_3 e^{u_3}; \tag{28''}$$

$$\left.\begin{aligned} u_1 = \ln P_1 \text{ für } x_1 = 1,\ u_2 = \ln P_2 \text{ für } x_2 = 1,\\ u_3 = \ln P_3 \text{ für } x_3 = 1; \end{aligned}\right\} \tag{23''}$$

$$x_1 = {}^1\!/_2 - z_1,\ x_2 = {}^1\!/_2 - z_2,\ x_3 = z_1 + z_2; \tag{33''}$$

$${}^1\!/_2 (u_1 + u_2) = \omega; \tag{34''}$$

$$\left.\begin{aligned} u = {} & a_0^{(1)} + a_{10}^{(1)} z_1 + a_{01}^{(1)} z_2 + a_{20}^{(1)} z_1^2 + a_{11}^{(1)} z_1 z_2 + a_{02}^{(1)} z_2^2 + a_{30}^{(1)} z_1^3 \\ & + a_{21}^{(1)} z_1^2 z_2 + a_{12}^{(1)} z_1 z_2^2 + a_{03}^{(1)} z_2^3 + a_{40}^{(1)} z_1^4 + a_{31}^{(1)} z_1^3 z_2 \\ & + a_{22}^{(1)} z_1^2 z_2^2 + a_{13}^{(1)} z_1 z_2^3 + a_{04}^{(1)} z_2^4, \\ u_2 = {} & a_0^{(2)} + a_{10}^{(2)} z_1 + a_{01}^{(2)} z_2 + a_{20}^{(2)} z_1^2 + a_{11}^{(2)} z_1 z_2 + a_{02}^{(2)} z_2^2 + a_{30}^{(2)} z_1^3 \\ & + a_{21}^{(2)} z_1^2 z_2 + a_{12}^{(2)} z_1 z_2^2 + a_{03}^{(2)} z_2^3 + a_{40}^{(2)} z_1^4 + a_{31}^{(2)} z_1^3 z_2 + a_{22}^{(2)} z_1^2 z_2^2 \\ & + a_{13}^{(2)} z_1 z_2^3 + a_{04}^{(2)} z_2^4, \\ u_3 = {} & a_0^{(3)} + a_{10}^{(3)} z_1 + a_{01}^{(3)} z_2 + a_{20}^{(3)} z_1^2 + a_{11}^{(3)} z_1 z_2 + a_{02}^{(3)} z_2^2 + a_{30}^{(3)} z_1^3 \\ & + a_{21}^{(3)} z_1^2 z_2 + a_{12}^{(3)} z_1 z_2^2 + a_{03}^{(3)} z_2^3 + a_{40}^{(3)} z_1^4 + a_{31}^{(3)} z_1^3 z_2 \\ & + a_{22}^{(3)} z_1^2 z_2^2 + a_{13}^{(3)} z_1 z_2^3 + a_{04}^{(3)} z_2^4; \end{aligned}\right\} \tag{41''}$$

$$\left.\begin{aligned} \omega = {} & c_0 + c_{10} z_1 + c_{01} z_2 + c_{20} z_1^2 + c_{11} z_1 z_2 + c_{02} z_2^2 + c_{30} z_1^3 + c_{21} z_1^2 z_2 \\ & + c_{12} z_1 z_2^2 + c_{03} z_2^3 + c_{40} z_1^4 + c_{31} z_1^3 z_2 + c_{22} z_1^2 z_2^2 + c_{13} z_1 z_2^3 \\ & + c_{04} z_2^4; \end{aligned}\right\} \tag{42''}$$

$$c_{10} = c_{01} = 0; \qquad (45''),\ (50'')$$

$$g_1 + g_2 = G; \tag{47''}$$

$$\left.\begin{aligned} a_{10}^{(1)} &= c_{20} - {}^1\!/_2 c_{11},\ a_{01}^{(1)} = {}^1\!/_2 c_{11} - c_{02},\ a_{20}^{(1)} = c_{20} + {}^3\!/_4 c_{30} - {}^1\!/_4 c_{21}, \\ a_{11}^{(1)} &= c_{11} + {}^1\!/_2 c_{21} - {}^1\!/_2 c_{12},\ a_{02}^{(1)} = c_{02} + {}^1\!/_4 c_{12} - {}^3\!/_4 c_{03},\ a_{30}^{(1)} = c_{30} \\ & \quad + {}^2\!/_3 c_{40} - {}^1\!/_6 c_{31}, \\ a_{21}^{(1)} &= c_{21} + {}^1\!/_2 c_{31} - {}^1\!/_3 c_{22},\ a_{12}^{(1)} = c_{12} + {}^1\!/_3 c_{22} - {}^1\!/_2 c_{13},\ a_{03}^{(1)} = c_{03} \\ & \quad + {}^1\!/_6 c_{13} - {}^2\!/_3 c_{04}, \\ a_{40}^{(1)} &= c_{40},\ a_{31}^{(1)} = c_{31},\ a_{22}^{1)} = c_{22},\ a_{13}^{(1)} = c_{13},\ a_{04}^{(1)} = c_{04}; \\ a_{10}^{(2)} &= -c_{20} + {}^1\!/_2 c_{11},\ a_{01}^{(2)} = -{}^1\!/_2 c_{11} + c_{02},\ a_{20}^{(2)} = c_{20} - {}^3\!/_4 c_{30} \\ & \quad + {}^1\!/_4 c_{21}, \\ a_{11}^{(2)} &= c_{11} - {}^1\!/_2 c_{21} + {}^1\!/_2 c_{12},\ a_{02}^{(2)} = c_{02} - {}^1\!/_4 c_{12} + {}^3\!/_4 c_{03},\ a_{30}^{(2)} = c_{30} \\ & \quad - {}^2\!/_3 c_{40} + {}^1\!/_6 c_{31}, \\ a_{21}^{(2)} &= c_{21} - {}^1\!/_2 c_{31} + {}^1\!/_3 c_{22},\ a_{12}^{(2)} = c_{12} - {}^1\!/_3 c_{22} + {}^1\!/_2 c_{13},\ a_{03}^{(2)} = c_{03} \\ & \quad - {}^1\!/_6 c_{13} + {}^2\!/_3 c_{04}. \\ a_{40}^{(2)} &= c_{40},\ a_{31}^{(2)} = c_{31},\ a_{22}^{(2)} = c_{22},\ a_{13}^{(2)} = c_{13},\ a_{04}^{(2)} + c_{04}; \end{aligned}\right\} \tag{53''}$$

$$\left.\begin{aligned}
a_{10}^{(3)} &= -c_{20} - {}^1/_2 c_{11},\ a_{01}^{(3)} = -{}^1/_2 c_{11} - c_{02},\ a_{20}^{(3)} = c_{20} - {}^3/_4 c_{30} \\
&\quad - {}^1/_4 c_{21}, \\
a_{11}^{(3)} &= c_{11} - {}^1/_2 c_{21} - {}^1/_2 c_{12},\ a_{02}^{(3)} = c_{02} - {}^1/_4 c_{12} - {}^3/_4 c_{03},\ a_{30}^{(3)} = c_{30} \\
&\quad - {}^2/_3 c_{40} - {}^1/_6 c_{31}, \\
a_{21}^{(3)} &= c_{21} - {}^1/_2 c_{31} - {}^1/_3 c_{22},\ a_{12}^{(3)} = c_{12} - {}^1/_3 c_{22} - {}^1/_2 c_{13},\ a_{03}^{(3)} = c_{03} \\
&\quad - {}^1/_6 c_{13} - {}^2/_3 c_{04}, \\
a_{40}^{(3)} &= c_{40},\ a_{31}^{(3)} = c_{31},\ a_{22}^{(3)} = c_{22},\ a_{13}^{(3)} = c_{13},\ a_{04}^{(3)} = c_{04};
\end{aligned}\right\} \quad (52'')$$

$$\left.\begin{aligned}
a_0^{(1)} &= \ln P_1 + {}^1/_4(c_{20} - c_{11} + c_{02}) - {}^1/_{16}(c_{30} - c_{21} + c_{12} - c_{03}) \\
&\quad + {}^1/_{48}(c_{40} - c_{31} + c_{22} - c_{13} + c_{04}). \\
a_0^{(2)} &= \ln P_2 + {}^1/_4(c_{20} - c_{11} + c_{02}) + {}^1/_{16}(c_{30} - c_{21} + c_{12} - c_{03}) \\
&\quad + {}^1/_{48}(c_{40} - c_{31} + c_{22} - c_{13} + c_{04}).
\end{aligned}\right\} \quad (57'')$$

$$\left.\begin{aligned}
a_0^{(3)} &= \ln P_3 + {}^1/_4(c_{20} + c_{11} + c_{02}) + {}^1/_{16}(c_{30} + c_{21} + c_{12} + c_{03}) \\
&\quad + {}^1/_{48}(c_{40} + c_{31} + c_{22} + c_{13} + c_{04})
\end{aligned}\right\} \quad (58'')$$

indem wir setzen:

$$a_0^{(1)} - a_0^{(3)} = b_0^{(1)},\ a_0^{(2)} - a_0^{(3)} = b_0^{(2)}, \quad (68)$$

$$\left.\begin{aligned}
b_0^{(1)} &+ 2c_{20}x_1 + c_{11}x_2 + {}^3/_2 c_{30}x_1^2 + c_{21}x_1x_2 + {}^1/_2 c_{12}x_2^2 + \tfrac{4}{3} c_{40}x_1^3 \\
&+ c_{31}x_1^2x_2 + {}^2/_3 c_{22}x_1x_2^2 + {}^1/_3 c_{13}x_2^3 = \ln\left(\frac{p_1x_3}{p_3x_1}\right), \\
b_0^{(2)} &+ c_{11}x_1 + 2c_{02}x_2 + {}^1/_2 c_{21}x_1^2 + c_{12}x_1x_2 + {}^3/_2 c_{03}x_2^2 + {}^1/_3 c_{31}x_1^3 \\
&+ {}^2/_3 c_{22}x_1^2x_2 + c_{13}x_1x_2^2 + {}^4/_8 c_{04}x_2^3 = \ln\left(\frac{p_2x_3}{p_3x_2}\right);
\end{aligned}\right\} \quad (59'')(61'')$$

$$\left.\begin{aligned}
b_0^{(1)} &= \ln\left(\frac{P_1}{P_3}\right) - {}^1/_2 c_{11} - {}^1/_8(c_{30} + c_{12}) - {}^1/_{24}(c_{31} + c_{13}), \\
b_0^{(2)} &= \ln\left(\frac{P_2}{P_3}\right) - {}^1/_2 c_{11} - {}^1/_8(c_{21} + c_{03}) - {}^1/_{24}(c_{31} + c_{13});
\end{aligned}\right\} \quad (60'')$$

$$\left.\begin{aligned}
c_0 &= {}^1/_2 \ln(P_1P_2) + {}^1/_4(c_{20} - c_{11} + c_{02}) \\
&\qquad + {}^1/_{48}(c_{40} - c_{31} + c_{22} - c_{13} + c_{04});
\end{aligned}\right\} \quad (63'')$$

$$u_1 = \ln\left(\frac{p_1}{x_1}\right),\ u_2 = \ln\left(\frac{p_2}{x_2}\right),\ u_3 = \ln\left(\frac{p_3}{x_3}\right). \quad (21'')$$

Die Gleichungen (59) und (61) sind hier in eine Gruppe mit der Doppelzahl (59″)(61″) zusammengezogen. Jede Beobachtung liefert ein Paar solcher Gleichungen. Zusammen umfassen sie 14 zu bestimmende Konstanten, nämlich:

$$b_0^{(1)},\ c_{20},\ c_{30},\ c_{40},\ b_0^{(2)},\ c_{02},\ c_{03},\ c_{04},\ c_{11},\ c_{21},\ c_{12},\ c_{31},\ c_{22},\ c_{13};$$

und 7 Beobachtungen werden daher ausreichen, um diese Konstanten zu bestimmen. Es ist aber viel besser, eine viel grössere Anzahl von Beobachtungen zu verwenden, und diese Gleichungen nach der Methode

der kleinsten Quadrate zu lösen. Diese Lösung wird auf folgende Weise ausgeführt.

Für irgendwelche gegebenen Werte von g_1 und g_2 setzen wir:

$$\sum_{\text{beob.}} z_1^{g_1} z_2^{g_2} = [g_1 g_2], \quad \sum_{\text{beob.}} z_1^{g_1} z_2^{g_2} \ln\left(\frac{p_1 x_3}{p_3 x_1}\right) = [g_1 g_2]_1,$$

$$\sum_{\text{beob.}} z_1^{g_1} z_2^{g_2} \ln\left(\frac{p_2 x_3}{p_3 x_2}\right) = [g_1 g_2]_2,$$

wo $\sum\limits_{\text{beob.}}$ die Summe des darauf folgenden Ausdruckes für alle Beobachtungen bedeutet. Im besondern, wenn n die Anzahl der Beobachtungen ist:

$$[00] = n, \quad [g_1 0] = \sum_{\text{beob.}} z_1^{g_1}, \quad [0 g_2] = \sum_{\text{beob.}} z_2^{g_2},$$

$$[00]_1 = \sum_{\text{beob.}} \ln\left(\frac{p_1 x_3}{p_3 x_1}\right), \quad [g_1 0]_1 = \sum_{\text{beob.}} z_1^{g_1} \ln\left(\frac{p_1 x_3}{p_3 x_1}\right),$$

$$[0 g_2]_1 = \sum_{\text{beob.}} z_2^{g_2} \ln\left(\frac{p_1 x_3}{p_3 x_1}\right),$$

$$[00]_2 = \sum_{\text{beob.}} \ln\left(\frac{p_2 x_3}{p_3 x_2}\right), \quad [g_1 0]_2 = \sum_{\text{beob.}} z_1^{g_1} \ln\left(\frac{p_2 x_3}{p_3 x_2}\right),$$

$$[0 g_2]_2 = \sum_{\text{beob.}} z_2^{g_2} \ln\left(\frac{p_2 x_3}{p_3 x_2}\right).$$

Ausser $[00] = n$ sind 47 dieser Summen aus den Beobachtungen zu berechnen, nämlich 27 Summen $[g_1 g_2]$ für alle Werte von g_1 und g_2, deren Summe nicht grösser ist als 6, 10 Summen $[g_1 g_2]_1$ und 10 Summen $[g_1 g_2]_2$, für alle Werte von g_1 und g_2, deren Summe nicht grösser ist als 3 — wie in der beigefügten Tafel von Normalgleichungen angedeutet.

Jede Zeile dieser Tafel entspricht einer der 14 Normalgleichungen. Jede der ersten 14 Kolonnen enthält die Multiplikatoren der Konstante, die an der Spitze dieser Kolonne steht, für die 14 Gleichungen, und die letzte Kolonne (nach dem Gleichheitszeichen) enthält die rechten Seiten der verschiedenen Gleichungen. Die ersten 27 oben erwähnten Summen kommen nur in den linken Seiten vor, und die 20 andern Summen nur auf den rechten Seiten. Der Multiplikator irgendeiner der letzten sechs Konstanten in irgendeiner der letzten sechs Gleichungen ist die Summe von zwei Gliedern, wie dies auch für die rechte Seite von jeder der letzten sechs Gleichungen gilt. Man sieht, dass die ersten vier Konstanten in den zweiten vier Gleichungen nicht vorkommen, und die zweiten vier Konstanten nicht in den ersten vier Gleichungen auftreten. Die einfachste Art der Auflösung dieser Gleichungen ist daher, die

$b_0^{(1)}$	c_{20}	c_{30}	c_{40}	$b_0^{(2)}$	c_{02}	c_{03}	c_{04}	c_{11}	c_{21}
n	2 [10]	3/2 [20]	4/3 [30]					[01]	[11]
2 [10]	4 [20]	3 [30]	8/3 [40]					2 [11]	2 [21]
3/2 [20]	3 [30]	9/4 [40]	2 [50]					3/2 [21]	3/2 [31]
4/3 [30]	8/3 [40]	2 [50]	16/9 [60]					4/3 [31]	4/3 [41]
				n	2 [01]	3/2 [02]	4/3 [03]	[10]	1/2 [20]
				2 [01]	4 [02]	3 [03]	8/3 [04]	2 [11]	[21]
				3/2 [02]	3 [03]	9/4 [04]	2 [05]	3/2 [12]	3/4 [22]
				4/3 [03]	8/3 [04]	2 [05]	16/9 [06]	4/3 [13]	2/3 [23]
[01]	2 [11]	3/2 [21]	4/3 [31]	[10]	2 [11]	3/2 [12]	4/3 [13]	[02] + [20]	[12] + 1/3 [30]
[11]	2 [21]	3/2 [31]	4/3 [41]	1/2 [20]	[21]	3/4 [22]	2/3 [23]	[12] + 1/2 [30]	[22] + 1/4 [40]
1/2 [02]	[12]	3/4 [22]	2/3 [32]	[11]	2 [12]	3/2 [13]	4/3 [14]	1/2 [03] + [21]	1/2 [13] + 1/3 [31]
[21]	2 [31]	3/2 [41]	4/3 [51]	1/3 [30]	2/3 [31]	1/2 [32]	4/9 [33]	[22] + 1/3 [40]	[32] + 1/6 [50]
3/2 [12]	4/3 [22]	[32]	8/9 [42]	2/3 [21]	4/3 [22]	[23]	8/9 [24]	2/3 [13] + 2/3 [31]	2/3 [23] + 1/3 [41]
1/3 [03]	2/3 [13]	1/2 [23]	4/9 [33]	[12]	2 [13]	3/2 [14]	4/3 [15]	1/3 [04] + [22]	1/3 [14] + 1/2 [32]

ersten vier Konstanten sukzessive aus den ersten vier und den letzten sechs Gleichungen zu eliminieren und dann die zweiten vier Konstanten sukzessive aus den zweiten vier Gleichungen und den sechs durch die vorhergehende Elimination gewonnenen Gleichungen. Wenn man die sechs letzten Konstanten aus den sechs sich ergebenden Gleichungen ermittelt hat, wird ihre Substitution in die vorher durch Elimination aus den ersten vier und zweiten vier Gleichungen erhaltenen Gleichungen die ersten vier und die zweiten vier Konstanten geben. Der Vorteil dieser Reihenfolge der Elimination liegt darin, dass wir es nie mit mehr als mit zehn Gleichungen gleichzeitig zu tun haben, und dass wir niemals eine Konstante in eine Gleichung einzuführen brauchen, in der sie nicht schon früher vorkam, um eine andere Konstante zu eliminieren.

Wenn die c so gefunden worden sind, werden die a leicht aus (53″) und (52″) berechnet, mit Ausnahme von $a_0^{(1)}$, $a_0^{(2)}$ und $a_0^{(3)}$, die sich aus (41″) und (21″) mit Hilfe der andern a und der z_1, z_2, p_1, p_2, p_3, welche zu irgendeiner Beobachtung gehören, ermitteln lassen. Schliesslich werden P_1, P_2 und P_3 durch (57″) und (58″) bestimmt.

Wenn erwünscht, wird c_0 aus (63″) berechnet.

Der mühsamste Teil der Berechnung ist die Bestimmung der 47 Summen, die in die Normalgleichungen eingehen. Diese wird am zweckmässigsten nach dem folgenden Schema ausgeführt:

Für jede Beobachtung findet man:

z_1, z_2, $\ln x_1$, $\ln x_2$, $\ln x_3$, $\ln p_1$, $\ln p_2$, $\ln p_3$,

$$\ln \frac{p_1}{x_1} = \ln p_1 - \ln x_1, \ln \frac{p_2}{x_2} = \ln p_2 - \ln x_2, \ln \frac{p_3}{x_3} = \ln p_3 - \ln x_3,$$

$$l_1 = \ln \frac{p_1 x_3}{p_3 x_1} = \ln \frac{p_1}{x_1} - \ln \frac{p_3}{x_3},\ l_2 = \ln \frac{p_2 x_3}{p_3 x_2} = \ln \frac{p_2}{x_2} - \ln \frac{p_3}{x_3};$$

gleichungen.

c_{12}	c_{31}	c_{22}	c_{13}	
$^1/_2$ [02]	[21]	$^2/_3$ [12]	$^1/_3$ [03]	$=$ [00]$_1$
[12]	2 [31]	$^4/_3$ [22]	$^2/_3$ [13]	$=$ 2 [10]$_1$
$^3/_4$ [22]	$^3/_2$ [41]	[32]	$^1/_2$ [23]	$= ^3/_2$ [20]$_1$
$^2/_3$ [32]	$^4/_3$ [51]	$^8/_9$ [42]	$^4/_9$ [33]	$= ^4/_3$ [30]$_1$
[11]	$^1/_3$ [30]	$^2/_3$ [21]	[12]	$=$ [00]$_2$
2 [12]	$^2/_3$ [31]	$^4/_3$ [22]	2 [13]	$=$ 2 [01]$_2$
$^3/_2$ [13]	$^1/_2$ [32]	[23]	$^3/_2$ [14]	$= ^3/_2$ [02]$_2$
$^4/_3$ [14]	$^4/_9$ [33]	$^8/_9$ [24]	$^4/_3$ [15]	$= ^4/_3$ [03]$_2$
$^1/_3$ [03] + [21]	[22] + $^1/_3$ [40]	$^2/_3$ [13] + $^2/_3$ [31]	$^1/_3$ [04] + [22]	$=$ [01]$_1$ + [10]$_2$
$^1/_3$ [13] + $^1/_2$ [31]	[32] + $^1/_6$ [50]	$^2/_3$ [23] + $^1/_3$ [41]	$^1/_3$ [14] + $^1/_2$ [32]	$=$ [11]$_1$ + $^1/_2$ [20]$_2$
$^1/_4$ [04] + [22]	$^1/_2$ [23] + $^1/_3$ [41]	$^1/_3$ [14] + $^2/_3$ [32]	$^1/_6$ [05] + [23]	$= ^1/_2$ [02]$_1$ + [11]$_2$
$^1/_2$ [23] + $^1/_3$ [41]	[42] + $^1/_9$ [60]	$^2/_3$ [33] + $^2/_9$ [51]	$^1/_3$ [24] + $^1/_3$ [42]	$=$ [21]$_1$ + $^1/_3$ [30]$_2$
$^1/_3$ [14] + $^2/_3$ [32]	$^2/_3$ [33] + $^2/_9$ [51]	$^4/_9$ [24] + $^4/_9$ [42]	$^2/_9$ [15] + $^2/_3$ [33]	$= ^2/_3$ [12]$_1$ + $^2/_3$ [21]$_2$
$^1/_6$ [05] + [23]	$^1/_3$ [24] + $^1/_3$ [42]	$^2/_9$ [15] + $^2/_3$ [33]	$^1/_9$ [06] + [24]	$= ^1/_3$ [03]$_1$ + [12]$_2$

dann durch sukzessive Multiplikationen mit x_1:

$x_1^2,\ x_1^3,\ x_1^4,\ x_1^5,\ x_1^6$	[Probe $x_1^6 = x_1^3 . x_1^3$],
$x_1 l_1,\ x_1^2 l_1,\ x_1^3 l_1$	[Probe $x_1^3 l_1 = x_1^3 . l_1$],
$x_1 l_2,\ x_1^2 l_2,\ x_1^3 l_2$	[Probe $x_1^3 l_2 = x_1^3 . l_2$];

dann durch sukzessive Multiplikationen mit x_2:

$x_2^2,\ x_2^3,\ x_2^4,\ x_2^5,\ x_2^6$	[Probe $x_2^6 = x_2^3 . x_2^3$],
$x_1 x_2,\ x_1 x_2^2,\ x_1 x_2^3,\ x_1 x_2^4,\ x_1 x_2^5$	[Probe $x_1 x_2^5 = x_1 . x_2^5$],
$x_1^2 x_2,\ x_1^2 x_2^2,\ x_1^2 x_2^3,\ x_1^2 x_2^4$	[Probe $x_1^2 x_2^4 = x_1 . x_1 x_2^4$],
$x_1^3 x_2,\ x_1^3 x_2^2,\ x_1^3 x_2^3$	[Probe $x_1^3 x_2^3 = x_1 . x_1^2 x_2^3$],
$x_1^4 x_2,\ x_1^4 x_2^2$	[Probe $x_1^4 x_2^2 = x_1 . x_1^3 x_2^2$],
$x_1^5 x_2$	[Probe $x_1^5 x_2 = x_1 . x_1^4 x_2$],
$x_2 l_1,\ x_2^2 l_1,\ x_3^3 l_1$	[Probe $x_2^3 l_1 = x_2^3 . l_1$],
$x_1 x_2 l_1,\ x_1 x_2^2 l_1$	[Probe $x_1 x_2^2 l_1 = x_1 . x_2^2 l_1$],
$x_1^2 x_2 l_1$	[Probe $x_1^2 x_2 l_1 = x_1 . x_1 x_2 l_1$],
$x_2 l_2,\ x_2^2 l_2,\ x_2^3 l_2$	[Probe $x_2^3 l_2 = x_2^3 . l_2$],
$x_1 x_2 l_2,\ x_1 x_2^2 l_2$	[Probe $x_1 x_2^2 l_2 = x_1 . x_2^2 l_2$],
$x_1^2 x_2 l_2$	[Probe $x_1^2 x_2 l_2 = x_1 . x_1 x_2 l_2$].

Wenn die Berechnung dieser Zahlen in tabellarischer Form durchgeführt wird, ähnliche Funktionen in einer Kolonne und Funktionen, die zur gleichen Beobachtung gehören, in einer Reihe, können die notwendigen 47 Summen durch einfache Addition der Zahlen in den 47 Kolonnen gefunden werden, unter Auslassung der dritten bis zur elften Kolonne, deren Summen nicht gebraucht werden, und die auf ein gesondertes Blatt geschrieben werden können.

Worcester, Mass. 24. Dezember 1908.

Die Kompressibilitäten der Chloride, Bromide und Jodide von Natrium, Kalium, Silber und Thallium.

Von

Theodore William Richards und Grinnell Jones[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 11. 09.)

Einleitung.

In einer unlängst erschienenen Reihe von Abhandlungen über die Bedeutung der Änderung des Atomvolumens ist darauf hingewiesen worden, dass die Volumina sowohl fester wie flüssiger Stoffe wahrscheinlich zum Teil sowohl von den chemischen als auch von den Kohäsionskräften, die in ihnen herrschen, abhängen[2]). Die Deutung der Tatsachen wurde durch Anwendung der folgenden einleuchtenden Annahmen verständlicher gemacht:

„Erstens, dass von dem Binnendruck, der sowohl von der Anziehung der Kohäsion als auch von der chemischen Affinität herrührt, eine Verminderung des Volumens kondensierter Systeme (d. s. feste und flüssige Stoffe) erwartet werden könnte. Zweitens, dass die Volumenverminderung um so grösser sein sollte, je grösser der Druck ist, und drittens, dass eine durch den Binnendruck schon stark komprimierte Substanz, wenn sie einem noch höhern Druck unterworfen wird, unter sonst gleichen Bedingungen eine geringere Kontraktion erleiden sollte, als eine nur wenig zusammengedrückte.“ Diese Annahmen wurden, wie sich zeigte, durch die Tatsachen gerechtfertigt, und daher ist klar, dass die Kompressibilität — eine der wesentlichen in Betracht kommenden Grössen — ein viel eingehenderes Studium verdient, als ihr bisher zuteil geworden ist.

Um den Zusammenhang zwischen den sehr wichtigen Binnendrucken und den äussern Volumina der Stoffe vollständig darzustellen, müssen die Kompressibilitäten sowohl der Elemente als auch der Ver-

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt W. Neumann.

[2]) Richards, Proc. Amer. Acad. **37**, 1 (1901); **37**, 399 (1902), **38**, 293 (1902); **39**, 581 (1904); auch eine der International Electrical Conference of St. Louis vorgelegte Abhandlung. Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 15 (1904).

bindungen innerhalb eines weiten Druckbereichs bekannt sein, während zur Zeit, als auf die Beziehung zuerst hingewiesen wurde, die Kompressibilitäten von nur sehr wenigen Elementen unter verhältnissmässig niedrigen Drucken bekannt waren. Nichts war hinsichtlich der Änderung der Kompressibilität innerhalb des weiten Bereiches von (in vielen Fällen voraussichtlich Zehntausende von Atmosphären betragenden) Drucken bekannt, welche notwendig sind, um bei den elementaren Stoffen eine Kontraktion herbeizuführen, welche der durch chemische Verbindung hervorgebrachten gleicht.

Die Beziehungen werden des weitern durch die Tatsache verwickelt, dass nicht nur die chemische Affinität, sondern auch die Anziehung der Kohäsion einen ausgesprochenen Einfluss auf das Volumen der Elemente sowohl wie der Verbindungen und daher auch auf die die chemischen Veränderungen begleitende Volumenänderung zu haben scheint.

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist der exakte mathematische Ausdruck dieser sehr komplizierten Beziehungen kaum in der nahen Zukunft zu erwarten. Nichtsdestoweniger ist es keineswegs unmöglich, dass weitere sorgfältige experimentelle Arbeit die qualitative Kenntnis dieses Gebiets beträchtlich erweitern kann, und wenn auch diese qualitative Kenntnis unvollständig sein mag, so ist sie doch besser als nichts. Die Natur und Wirkungsweise der chemischen Affinität ist so wichtig, dass kein Anhaltspunkt, der uns auch nur ungefähre Kenntnis ihrer Wirkungsweise verspricht, vernachlässigt werden sollte. In Wirklichkeit ist durch das Studium der Kompressibilität der Mehrzahl der festen und flüssigen Elemente schon ein erheblicher Fortschritt in der Richtung gemacht worden, diese Gedanken (und die Hypothese der kompressiblen Atome, wozu sie führen) auf eine festere experimentelle Grundlage zu stellen[1]).

Offenbar könnte die Bestimmung der Kompressibilitäten von Salzen die verwickelten Fäden entwirren. Daher ist die vorliegende Untersuchung unternommen worden. Es war denkbar, dass sich eine Beziehung zwischen der Kompressibilität eines jeden Elementes und derjenigen seiner Salze finden könnte, wenn man die bei der Bildung des Salzes eintretende Volumenänderung und Wärmeentwicklung und andere Eigenschaften der Salze berücksichtigte. Das Studium einer Reihe von Salzen, denen ein Element gemeinsam war, konnte Aufschlüsse über die Änderungen der Kompressibilität liefern und mehr Licht auf

[1]) Richards, Pub. Carnegie Inst. **76** (1907). Zeitschr. f. physik. Chemie 61, 77, 171 (1907).

die Quelle der Wärmetönungen der Reaktionen, durch welche die Salze gebildet wurden, werfen; und es waren interessante systematische Beziehungen, die auf das periodische System Bezug haben, zu erwarten.

Zum Studium wurden die Halogensalze der einwertigen Metalle ausgewählt, weil diese Salze grosse Bildungswärmen besitzen, und eine entsprechend grosse Kontraktion bei der Bildung der Salze eintritt; und die Elemente selbst sind ungewöhnlich kompressibel (ausgenommen Silber und Thallium) und zeigen eine ziemlich regelmässige Änderung der betrachteten Eigenschaft. Überdies sind die Beziehungen bei derartigen, nur zwei Atome im Molekül enthaltenden Salzen wahrscheinlich einfacher, als sie bei komplizierterer Zusammensetzung der Verbindungen sein würden.

In den gewöhnlichen Veröffentlichungen finden sich keine Messungen der Kompressibilitäten dieser Salze, abgesehen von Chlornatrium, und die Daten bezüglich der verwandten Eigenschaften sind sehr unvollständig und oft nicht zuverlässig; die Arbeit lag auf einem fast unerforschten Gebiete.

In dieser Untersuchung wurde die neue Methode der Kompressibilitätsbestimmung mit nur einigen unbedeutenden Abänderungen des Apparats und des Verfahrens benutzt[1]). Der Apparat war entweder derselbe, wie er in den Originalabhandlungen beschrieben worden ist, oder ihm im wesentlichen sehr ähnlich.

Das Wesentliche der Methode besteht in dem Vergleich der unbekannten Kompressibilität mit der bekannten Kompressibilität von Quecksilber, indem man in einem gegebenen Apparat zuerst Quecksilber komprimiert, sowohl Druck wie Volumenänderung misst und dann den grössten Teil des Quecksilbers durch die zu untersuchende Substanz ersetzt, und von neuem die Beziehung zwischen Druck und Volumen feststellt. Offenbar wird bei einer derartigen Methode die Kompressibilität des Apparates selbst eliminiert, da sie in beiden Messungsreihen vorkommt. Die Beziehung des Volumens zum Druck liess sich leicht durch die Einrichtung bestimmen, dass der Quecksilbermeniskus mit einer sehr feinen Platinspitze in einem Rohr von engem Lumen Kontakt herstellte; und die Volumenabnahme wurde durch Zu-

---

[1]) Richards und Stull, „New Method of Determining Compressibility", publication of the Carnegie Institution Nr. 7. Richards, Stull, Brink und Bonnet, „The Compressibilities of the Elements and their Periodic Relations, Publication of the Carnegie-Institution Nr. 76. Diese Methode ist kurz beschrieben in Zeitschr. f. physik. Chemie **61,** 77 (1908).

fügen gewogener Quecksilberkügelchen und Feststellen des Druckes der zur Herstellung ähnlichen Kontakte nötig war, ermittelt.

Im allgemeinen lässt sich sagen, dass die Methode dauernd durchaus befriedigte, vorausgesetzt, dass die Luft aus den zu untersuchenden Stoffen aufs peinlichste entfernt war.

Herstellung der Substanzen.

Quecksilber. Das zu dieser Arbeit verwendete Quecksilber wurde gereinigt, indem man es in Gestalt sehr kleiner Tropfen mehrfach durch eine lange Säule von verdünnter Salpetersäure und Merkuronitrat fallen liess. Es wurde dann in einem Wasserstoffstrom unter einem Druck von ungefähr 2 cm Quecksilber destilliert.

Kaliumchlorid. Das beste käufliche „C. P.“-Material wurde aufgelöst, filtriert und durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung gefällt. Es wurde darauf geachtet, die Salzsäurelösung nicht sehr konzentriert zu machen, um soweit wie möglich die Fällung von Chlornatrium zu vermeiden. Die Kristalle wurden in der Zentrifuge von der Flüssigkeit befreit. Die spektroskopische Untersuchung zeigte eine sehr merkliche Konzentration des Natriums in den Mutterlaugen und nur eine unbedeutende Spur in dem Niederschlag. Für den hier verfolgten Zweck ist es viel wichtiger, dass die komprimierte Substanz von Hohlräumen und Wasser frei ist, als dass die letzten Spuren anderer ähnlicher Salze entfernt seien. Um dies zu erreichen, wurde das Salz in einer grossen Platinschale geschmolzen und die Schale während des Abkühlens in Rotation versetzt, so dass das Salz in dünnen Streifen längs der Wandungen der Schale erstarrte. Wenn man das Salz in Berührung mit der Platinschale vollkommen abkühlen lässt, so bringt die ungleiche Kontraktion von Platin und Salz unzählige kleine Risse im Salz hervor. Ist die Salzschicht sehr dünn, so ist es fast unmöglich, es von der Schale zu trennen, und dicke Schichten von Salz enthalten unvermeidliche Höhlungen. Es stellte sich aber heraus, dass das Salz unmittelbar nach dem Erstarren etwas biegsam ist, und dass es bei raschem Arbeiten von der Schale abgezogen und so ausser Berührung mit dem Platin abkühlen gelassen werden kann. Selbst bei Anwendung dieser Vorsichtsmassregel ist gewöhnlich nur ein Teil der Substanz gebrauchsfähig. Sie musste in Stücke zerteilt werden, die klein genug waren, um in das Kompressionsgefäss eingeführt werden zu können, und jedes einzelne Stück musste äusserst sorgfältig untersucht werden. Risse oder Höhlungen enthaltende Stücke wurden von neuem geschmolzen, und nur vollkommen klare und durchsichtige Salzstücke

fanden Verwendung. Das Salz wurde in einem Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt, bis die Messungen ausgeführt werden sollten.

Kaliumbromid. Das beste „C. P.“-Material des Handels wurde einmal umkristallisiert, durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit befreit und auf genau die gleiche Weise wie das Kaliumchlorid in einen zur Kompression geeigneten Zustand übergeführt. Eine Analyse eines Teils der Substanz zeigte, dass durch das Schmelzen nur 0·012 % in Oxyd oder Hydroxyd verwandelt worden war, ein zu geringer Betrag, um auf die Kompressibilität einen messbaren Einfluss ausüben zu können.

Kaliumjodid. Das beste käufliche „C. P.“-Salz wurde einmal umkristallisiert, zentrifugiert und geschmolzen. Es wurde mit normaler Säure titriert, und es ergab sich, dass es zu 0·2 % zersetzt war.

Natriumchlorid. Das beste käufliche „C. P.“-Salz wurde aufgelöst, filtriert, durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung gefällt und durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit getrennt. Die spektroskopische Prüfung bewies die Abwesenheit von Kalium. Es wurde dann geschmolzen, und Stücke ohne Risse wurden ganz ebenso wie beim Chlorkalium beschrieben ausgewählt. Wegen des höhern Schmelzpunktes und der raschern Abkühlung konnte nur ein viel kleinerer Teil der geschmolzenen Masse benutzt werden. Dieser Umstand gestaltete das Verfahren in diesem Falle viel langweiliger und machte mehrere aufeinander folgende Schmelzungen des Salzes notwendig, aber das Endprodukt war von gleich guter Beschaffenheit. Zwei Versuche wurden von W. N. Stull mit klarem, durchsichtigem Steinsalz aus Deutschland ausgeführt.

Natriumbromid. Die ersten Versuche mit Natriumbromid wurden mit einem zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur dieses Salzes[1]) hergestellten Präparat vorgenommen. Es war äusserst rein. Zu den spätern Versuchen wurde Natriumcarbonat aufgelöst, filtriert, zweimal umkristallisiert und zentrifugiert und dann in Lösung in sehr geringem Überschuss zu einer Lösung von reiner Oralsäure gefügt, und das gefällte Natriumoxalat in der Zentrifuge von der Flüssigkeit getrennt. Brom wurde in kalter starker Bromkaliumlösung aufgelöst und dann aus dieser Lösung destilliert. Ein geringer Überschuss dieses Broms wurde dann zu dem Natriumoxalat gefügt und nach Ablauf der Reaktion das überschüssige Brom ausgekocht und die Bromnatriumlösung zur Trockene eingedampft. Jede Probe des Salzes wurde dann geschmolzen. Für die Versuche mit Gefäss V wurde das Salz dann

[1]) Proc. Amer. Acad. 41, 436 (1906).

pulverisiert. Für die andern Versuche wurden auf die schon beschriebene Weise brauchbare Stücke ausgesucht.

Natriumjodid. Jod, das aus der Lösung eines Jodids destilliert worden war, wurde mittels roten Phosphors und Wasser in Jodwasserstoffsäure übergeführt. Der Überschuss des Phosphors wurde abfiltriert und die Jodwasserstoffsäure durch Destillation gereinigt und in geringem Überschuss zu dreimal umkristallisiertem Natriumcarbonat hinzugefügt. Diese Lösung wurde zur Trockene eingedampft und das Produkt in einer offenen Platinschale geschmolzen, wobei etwas Jodentwicklung eintrat. Das Präparat, das nicht durchsichtig war, wurde mit Normalsäure titriert und erwies sich zu 0·6 % zersetzt. Da die Kompressibilität des Hydroxyds von keiner andern Ordnung ist, als diejenige des Jodids, so konnte durch diese Verunreinigung kein erheblicher Fehler verursacht werden.

Silberchlorid. Käufliches „C. P.“-Silbernitrat wurde gelöst, filtriert, sehr weitgehend verdünnt und in einen Überschuss von Salzsäure gegossen. Der Niederschlag wurde sehr gründlich gewaschen und getrocknet. Er wurde dann in einem senkrechten Hartglasrohr im Vakuum geschmolzen und geschüttelt, bis die Luftblasen entwichen waren. Dann wurde Luft in das Rohr eingelassen und das Salz von unten nach oben erstarren gelassen. Auf diese Weise wurde ein Zylinder von Silberchlorid hergestellt, der von Sprüngen und Höhlungen im wesentlichen frei war und in das Gefäss sehr gut hineinpasste.

Silberbromid. Das Silberbromid wurde auf die gleiche Weise wie das Silberchlorid hergestellt. Das benutzte Brom war dasselbe, das zur Darstellung des Natriumbromids gedient hatte. Es wurde, indem man es zu einem Überschuss von Ammoniak fügte, in Ammoniumbromid übergeführt, und letzteres wurde zur Fällung des Silbers verwendet.

Silberjodid. Wir sind Professor Baxter zu grosser Dankbarkeit dafür verpflichtet, dass er uns 133 g von sehr reinem Silberjodid, die von seiner Untersuchung über die Atomgewichte von Silber und Jod übrig geblieben waren, zur Verfügung stellte. Diese wurden um 20 g eines Silberjodids vermehrt, welches etwas weniger rein, aber für den vorliegenden Zweck reichlich rein genug war. Dieses Jodid wurde in einem weitern Glasrohr geschmolzen, so dass es einen in das Kompressionsgefäss sehr genau passenden Zylinder bildete.

Thallochlorid. 200 g von Kahlbaum hergestelltes, metallisches Thallium wurden in verdünnter Salpetersäure gelöst. Die Lösung erwies sich als frei von Silber und Blei. Sie wurde dann auf 4 Liter verdünnt und in einen Überschuss von Salzsäure gegossen, der Nieder-

schlag sehr gründlich gewaschen und ebenso wie die Silberhaloide, getrocknet und geschmolzen.

Thallobromid. Das Thallobromid wurde aus dem Thallochlorid hergestellt, nachdem die Kompressibilitätsmessungen an dem letztern ausgeführt worden waren. Es erwies sich als unmöglich, das Quecksilber, mit dem das Chlorid während der Kompression in Berührung gekommen war, wegzuwaschen. Das Thalliumchlorid wurde daher mit Wasser gekocht, bis letzteres gesättigt war, und dann wurde das Wasser abgegossen und abgekühlt. Eine geringe Menge von Thallochlorid wurde ausgeschieden, und die Mutterlauge wurde wieder benutzt, um weiteres Thallochlorid aufzulösen. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis die hervorragenden Punkte und Unregelmässigkeiten der Oberfläche genügend weit gelöst worden waren, dass es möglich war, die Stücke von Thallochlorid von dem anhaftenden Quecksilber völlig freizuwaschen. Das Thallochlorid wurde dann mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt und bis zur völligen Auflösung erhitzt, und das Erhitzen wurde fortgesetzt, bis die ganze Salzsäure vertrieben war. Dann wurden 4 Liter Wasser zugefügt und die Lösung erhitzt und in einen Überschuss der bereits erwähnten Ammoniumbromidlösung gegossen. Das gefällte Thallobromid wurde in der gleichen Weise wie das Silberchlorid gewaschen, getrocknet und in einem Hartglasrohr geschmolzen.

Thallojodid. Das Thallojodid wurde aus dem Thallobromid hergestellt, nachdem die Kompressibilitätsmessungen mit letzterm beendigt worden waren. Das Thallobromid wurde von dem anhaftenden Quecksilber durch vorsichtiges Erhitzen befreit. Das reine Thalliumbromid wurde bis zur völligen Vertreibung des Broms mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Die Lösung wurde dann verdünnt und mit Schwefeldioxyd gesättigt, um alles Thallisalz, das sich gebildet haben konnte, zu reduzieren, und dann der Überschuss des Schwefeldioxyds weggekocht. Diese Lösung wurde dann stark verdünnt und eine Lösung von Jodwasserstoff hinzugefügt. Der Jodwasserstoff war auf die schon bei der Herstellung des Jodnatriums erwähnte Weise gewonnen worden. Das gefällte Thallojodid wurde gewaschen, getrocknet und in einem Hartglasrohr geschmolzen, so dass es einen in das Kompressionsgefäss sehr genau passenden Zylinder bildete.

Ergebnisse mit zwölf Salzen, den Chloriden, Bromiden und Jodiden von Natrium, Kalium, Silber und Thallium.

Die Bestimmungen wurden alle wesentlich auf die gleiche Weise ausgeführt, die in der Hauptsache der schon früher für feste Stoffe

benutzten gleich war, abgesehen von solchen geringfügigen Unterschieden in den Einzelheiten, wie sie von dem etwas abweichenden Zustand oder Verhalten dieser Stoffe gefordert wurden.

Quecksilber durfte nicht mit den Silbersalzen in Berührung gebracht werden, da unter dem grossen Druck eine Reaktion stattfindet unter Bildung von freiem Silber und von Merkurosalzen. Die Berührung des Quecksilbers mit Thalliumsalzen ist mit keiner Gefahr verbunden. Bei dem ersten Versuch mit Thalliumchlorid, bei dem das Material in Gestalt eines Zylinders benutzt wurde, befürchteten wir, dass das Quecksilber in die Risse und innern Höhlungen hineingezwängt würde. Daher wurde der Versuch wiederholt, nachdem der Zylinder in viele Stücke zerbrochen worden war, um die innern Höhlungen zu öffnen, aber das Resultat war im wesentlichen unverändert. Das Resultat für Thalliumchlorid ist wahrscheinlich nicht so zuverlässig, wie für die andern Salze, mit der möglichen Ausnahme von Kalium- und Natriumjodid, welche wegen der geringfügigen, bei ihrer Schmelzung eingetretenen Zersetzung fehlerhafte Resultate ergeben haben können.

Des bequemern Gebrauches wegen sind unten die neuen Daten in jeder der drei Druckeinheiten, kg pro qcm, Megabare[1]) und Atmosphären tabuliert[2]). Diese Werte gründen sich auf 0·00000371 für die durchschnittliche Kompressibilität von Quecksilber zwischen 100 und 500 kg pro qcm oder 0·00000383 für seine Kompressibilität für jede Atmosphäre innerhalb ungefähr des gleichen Bereiches. Die Zahlen der Tabelle müssen mit 10^{-6} multipliziert werden, um den richtigen Wert zu erhalten.

Kompressibilitäten . 10^{-6} bei 20·00°.

	kg / qcm	Megabare	Atmosphären
Hg (Normalsubstanz)	[3·71]	[3·79]	[3·83]
KCl	4·93	5·03	5·09
NaCl	4·03	4·11	4·17
TlCl	4·6	4·7	4·8
AgCl	2·18	2·22	2·25
KBr	6·11	6·23	6·35
NaBr	4·98	5·08	5·15
TlBr	5·0	5·11	5·2
AgBr	2·54	2·59	2·62
KJ	8·4	8·6	8·7
NaJ	6·8	6·9	7·0
TlJ	6·57	6·70	6·79
AgJ	3·85	3·93	3·98

[1]) Ein Megabar ist gleich 1000000 Dynen pro qcm oder 0·987 Atmosphären.

[2]) Die Daten, aus denen diese Resultate berechnet sind, sind Journ. Chem. Soc. **31**, 176 (1909) vollständig angegeben worden.

Die in der Tabelle wiedergegebenen Werte sind alle die Mittelwerte aus dem Gebiet zwischen 100 und 500 Atm. Eine Vorstellung von ihren absoluten Werten kann man sich bilden, wenn man bedenkt, dass die Kompressibilität von $NaCl$ ungefähr $^1/_{10}$ von derjenigen des Wassers beträgt.

Es sei auf die Möglichkeit hingewiesen, dass jeder dieser Zahlen eine kleine konstante Korrektion hinzuzufügen sein mag, damit sie den richtigen Absolutwerten gleich werden. Die Unsicherheit rührt von dem Mangel sicherer Kenntnis der absoluten Kompressibilität irgend einer einzelnen Substanz her. Die vorliegende Untersuchung liefert nur den Unterschied zwischen der Kompressibilität der untersuchten Substanz und derjenigen des Quecksilbers. Wie oben bemerkt, ist für die Kompressibilität des Quecksilbers Amagats Wert mit einer geringen Korrektion für die wahrscheinliche Abnahme mit steigendem Druck, nämlich 0·000003 83 zwischen 100 und 500 Atm. benutzt worden. Dieser Wert hat in mehrern Hinsichten Unterstützung erfahren, aber er scheint mit Amagats berechneten Werten für Eisen und Kupfer nicht im Einklang zu stehen. Unsere Versuche haben gezeigt, dass der Unterschied zwischen der Kompressibilität von Eisen und Quecksilber 0·000003 43 für jede Atm. beträgt, wonach sich für Eisen nur 0·000000 40 ergeben würde, während Amagat 0·000000 68 berechnet. Falls Amagats Wert für Eisen (oder sein Wert für Kupfer, das ähnliche Beziehungen zeigt), richtig ist, müsste ungefähr 0·000000 30 zu jedem Wert, einschliesslich desjenigen des Quecksilbers hinzuaddiert werden, und für Quecksilber würde sich ungefähr 0·000004 10 ergeben. Ganz neuerdings hat E. Grüneisen weitere Argumente zugunsten eines höhern Wertes geliefert, indem er (nach einer indirekten, auf mehrern Annahmen beruhenden Methode) für eine Anzahl von Stoffen Werte erhielt, welche den in Harvard gefundenen sehr gut entsprechen, vorausgesetzt, dass zu jedem der letztern ein kleiner Betrag hinzuaddiert wird. In jener Abhandlung kritisiert Grüneisen ganz irrtümlicherweise eine Seite des Harvardapparates, doch hat er später die Kritik zurückgezogen[1]) und seinen eigenen Fehler richtig gestellt.

Amagats Versuche über Quecksilber werden durch einige annähernde Bestimmungen der linearen Kompressibilität von Eisen und Kupfer, die in Harvard ausgeführt worden sind, gestützt, worauf in der Originalabhandlung deutlich hingewiesen wurde, und liefern kein weiteres Beweismaterial von grosser Wichtigkeit.

---

[1]) Ann. d. Phys. [4] **25**, 849 (1908); Zurückziehung der Kritik, ebenda [4] **26**, 397 (1908) (Fussnote).

Aus diesen Angaben ist ersichtlich, dass wir über keinerlei sichere Kenntnis hinsichtlich irgend eines absoluten Wertes verfügen. Sobald irgend einer der in der vorliegenden Reihe von Abhandlungen erwähnten Stoffe bekannt ist, kann der Wert für Quecksilber leicht berechnet werden, und alle andern Werte können sofort ermittelt werden, indem man ihnen einfach den Zuwachs, den der Quecksilberwert infolge der neuen Kenntnis erfährt, zuaddiert.

Für den vorliegenden Zweck sind die Absolutwerte von wenig Belang, wie sich aus der folgenden Diskussion ergeben wird. Uns kümmern hier, wie in der frühern Monographie über diesen Gegenstand, nur die relativen Werte und die Resultate, wie sie oben tabelliert sind, werden reichlich als Grundlage zur Erörterung des betrachteten Gegenstandes genügen. Es ist aber zu hoffen, dass entweder hier oder anderwärts eine wirklich zuverlässige Bestimmung des absoluten Wertes irgend einer der Substanzen ausgeführt werden wird, so dass alle Werte auf das richtige Mass zurückgeführt werden können. Es braucht nicht gesagt zu werden, dass diese Bestimmung des Absolutwertes eine überaus schwierige Aufgabe ist; sie wird aber den Aufwand von viel Zeit und Arbeit reichlich belohnen.

Die einzige Verbindung in der obigen Tabelle, betreffs welcher wir früher veröffentlichte Daten gefunden haben, ist Steinsalz. Für dieses hatte Voigt[1]) 0·0000042 gefunden, identisch mit unserm Wert, und Röntgen und Schneider[2]) 0·000005.

Vergleich und Deutung der Ergebnisse.

Es ist jetzt von grossem Interesse, die Resultate für die Kompressibilität von zwölf Salzen miteinander, sowie auch mit den Kompressibilitäten der betreffenden Elemente zu vergleichen. Um den Vergleich zu vereinfachen, sind die verschiedenen Resultate in der begleitenden Tabelle zusammengestellt, die die Kompressibilitäten der

Zusammendrückbarkeit von sieben Elementen und ihren einfachsten Verbindungen zwischen 100 und 500 Megabaren. Jede Zahl ist mit 1000000 multipliziert.

		Chlor	Brom	Jod
	Element	95	51·8	13·0
Kalium	31·5	5·0	6·2	8·6
Natrium	15·4	4·1	5·2	6·9
Thallium	2·1	4·7	5·1	6·7
Silber	0·8	2·2	2·6	3·9

[1]) Ann. d. Phys. [3] **31,** 479 (1887).
[2]) Ann. d. Phys. [3] **34,** 531 (1888).

sieben Elemente und der daraus gebildeten zwölf Salze enthält. Die angegebenen Werte bedeuten die durch den Druck von einem Megabar hervorgerufene Abnahme in Bruchteilen des ursprünglichen Volumens des Salzes, und zur bequemern Tabellierung ist jede Zahl mit einer Million multipliziert worden.

Vor dem Vergleich dieser Resultate dürfte es zweckmässig sein, dieselben Tatsachen in anderer Form darzustellen, durch Angabe der Abnahme des Atom- oder Molekularvolumens (anstatt der Abnahme der Volumeneinheit), die jeder Druckeinheit entspricht. Der Analogie nach können diese neuen Zahlen die Atom- oder molekularen Kompressibilitäten der verschiedenen Stoffe genannt werden. Für manche Zwecke sind diese rationeller vergleichbar als die spezifischen Kompressibilitäten. Sie berechnen sich aus den letztern durch einfache Multiplikation mit dem Atomvolumen. Die folgende Tabelle enthält so berechnete Atom- und molekulare Kompressibilitäten.

Atomkompressibilitäten von sieben Elementen und molekulare Kompressibilitäten ihrer einfachsten Verbindungen zwischen 100 und 500 Megabaren. Jede Zahl ist mit 1000000 multipliziert.

	Element	Chlor	Brom	Jod
Element		2400	1330	335
Kalium	1430	188	271	459
Natrium	365	111	170	282
Thallium	35·6	160	192	313
Silber	8·6	57	75	163

Einige Regelmässigkeiten offenbaren sich sofort in diesen Resultaten. In erster Linie ist aus der ersten Tabelle ersichtlich, dass jedem Salz eine Kompressibilität zukommt, die kleiner ist als das Mittel aus den Kompressibilitäten der beiden in Frage kommenden Elemente. Aus der zweiten Tabelle, welche die Tatsache berücksichtigt, dass die Elemente in den Verbindungen nicht in gleichen Gewichtsmengen enthalten sind, findet man die ungefähr gleichwertige Regel, dass die molekulare Kompressibilität eines jeden dieser Salze niedriger ist, als die Summe der Atomkompressibilitäten der Elemente, aus denen es besteht. Diese kleinere Zusammendrückbarkeit der beiden Elemente, nachdem sie aufeinander eingewirkt haben, ist gerade das, was man erwartet haben würde. Die Reaktion mit ihrer Abnahme der freien Energie in dem reagierenden System bringt die Entwicklung neuer, früher latenter Affinitäten mit sich. Von diesen Affinitäten wäre zu erwarten, dass sie durchschnittlich eine grössere innere Kompression verursachen, als diejenige, die vorher vorhanden war, und Stoffe, welche eine grössere

Kompression erfahren haben, sind fast immer weniger kompressibel. Daher ist anzunehmen, dass die Elemente in diesem neuen Zustand weniger zusammendrückbar sein werden, als in freiem Zustand unter geringerm Binnendruck. Die Tatsachen sind demnach mit der Hypothese kompressibler Atome durchaus verträglich.

Danach fällt einem die Tatsache auf, dass die Kaliumsalze bei allen Halogenverbindungen die kompressibelsten sind, und die Silbersalze in jedem Falle die wenigst kompressibeln, während Natrium und Thallium dazwischen liegen. Man könnte geneigt sein, diese Tatsache aus den Kompressibilitäten der in Betracht kommenden Elemente vorauszusagen, denn, wie ein Blick auf die Tabelle zeigt, ist das Kalium das kompressibelste und das Silber das wenigst kompressibele der vier Metalle. Aber die Sache ist keineswegs in allen Fällen so einfach, denn die Thalliumsalze sind im Verhältnis zu den Natriumsalzen viel stärker zusammendrückbar als nach den relativen Kompressibilitäten der Metalle zu erwarten wäre. Die Salze der beiden Elemente sind in dieser Hinsicht fast gleich, während metallisches Thallium nur ein Sechstel der Kompressibilität von Natrium besitzt.

Offenbar ist die Kompressibilität der Elemente nicht der einzige Faktor, der die Kompressibilität einer Verbindung bestimmt, eine Tatsache, die man beim weitern Verfolg dieses Gegenstandes noch höher würdigen wird. Wir werden sehen, dass die Kompressibilitäten der Elemente eher von untergeordneter Bedeutung sind; weit wesentlicher sind die Bedingungen, die die Natur der Verbindung selbst beherrschen.

Um die Erscheinungen zu deuten, müssen wir unsere Gedanken für einen Augenblick den Umständen zuwenden, welche die von den Stoffen in festem und in flüssigem Zustand eingenommenen Volumina bestimmen. Es ist gezeigt worden, dass wir in allen festen oder flüssigen Stoffen, ausgenommen diejenigen elementaren Substanzen, die einatomige Moleküle haben können, die Existenz von wenigstens zwei Arten von Binnendrucken annehmen müssen [1]). Diese beiden Druckarten können, resp. der chemische Druck und der Kohäsionsdruck genannt werden, da der erste durch die chemische Affinität, der letztere durch die Kohäsion hervorgerufen wird, und wir haben gute Gründe zur Annahme, dass jede Form des Druckes eine volumenverkleinernde Wirkung auf die Substanz ausübt. Ob die Kohäsion durch dieselbe Art der Anziehung wie diejenige, welche chemische Wirkungen verursacht, hervorgerufen wird, oder ob das nicht der Fall ist, ist hier nicht

[1]) Richards, Proc. Am. Acad. **39**, 581 (1904). — Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 15 (1904).

von Wichtigkeit. Es ist bisher noch nicht möglich gewesen, in irgend einem gegebenen Fall zu bestimmen, welcher Bruchteil der gesamten Volumenänderung während einer chemischen Veränderung auf die chemische Affinität, und welcher auf die Änderung der Kohäsion zurückzuführen ist, auch ist es nicht gelungen, die Wärmewirkung in ihre beiden entsprechenden Komponenten zu zerlegen, aber das qualitative Studium zahlreicher Fälle spricht sehr für die oben angestellte Überlegung. Nun ist, wie gesagt wurde, fast, wenn nicht ganz ausnahmslos gefunden worden, dass die Kompressibilität mit zunehmendem Druck abnimmt, d. h. die Erhöhung des Druckes um eine Atmosphäre bewirkt eine kleinere Volumenänderung, wenn eine Substanz schon unter grossem Druck steht, als wenn das nicht der Fall ist. Wenn daher ein Stoff verhältnismässig inkompressibel ist, so haben wir ein Recht, zu schliessen, dass er sich schon unter grossem Druck befindet. Umgekehrt sind wir, wenn wir zu dem betrachteten Fall gelangen, zur Vermutung berechtigt, dass die Thalliumsalze, die viel stärker zusammendrückbar sind, als zu vermuten war, unter kleinem Binnendruck stehen, der entweder von der chemischen Wirkung oder von der Kohäsion oder von beiden Ursachen herrühren kann. Aber die chemische Affinität von Chlor zu Thallium ist, nach der bei der Reaktion entwickelten Wärmemenge zu schliessen, nicht sehr weit von der durchschnittlichen Affinität von Chlor zu andern Metallen entfernt. Daher muss der geringe Wert des Binnendruckes eher auf schwacher Kohäsion, als auf chemischen Ursachen beruhen. Deshalb muss gefolgert werden, dass Thalliumchlorid weniger Kohäsionsaffinität besitzt, als die andern jetzt betrachteten Chloride.

In einer frühern Abhandlung ist gezeigt worden, dass unter sonst gleichen Umständen die Kompressibilität eines Stoffes um so grösser wird, je flüchtiger er ist. Das erscheint vollkommen einleuchtend, denn Flüchtigkeit schliesst geringe Kohäsionsaffinität in sich, und von geringer Kohäsionsaffinität ist anzunehmen, dass sie nur einen geringen Binnendruck ausübt. Daher würde man voraussagen, dass Thalliumchlorid flüchtiger sein sollte als die andern Chloride. Dies wurde vorausgesagt, bevor den Beobachtern die relative Flüchtigkeit der verschiedenen Salze bekannt war, und die Tatsachen rechtfertigen sie durchaus. Carnelley und Carleton-Williams[1]) fanden, dass Thalliumchlorid unter Atmosphärendruck bei 720° und das Jodid bei 810° siedet. Das Bromid liegt voraussichtlich in dieser wie in den meisten andern Hinsichten zwischen beiden. Diese Temperaturen liegen weit tiefer als

[1]) Journ. Chem. Soc. **33**, 284 (1878).

diejenigen, bei denen sich die andern Haloide verflüchtigen. Die Siedepunkte der Alkalisalze (der Halogensalze von Natrium und Kalium) sind nicht genau bestimmt worden, aber qualitative Versuche in Röhren aus geschmolzenem Quarz haben gezeigt, dass alle Chloride beträchtlich oberhalb 1200° und nicht weit voneinander sieden[1]. Silberchlorid, ein Stoff von ganz anderer Art, siedet, wie Biltz und Victor Meyer[2] gefunden haben, bei einer sogar noch höhern Temperatur. Sie geben an, dass es bei 1400° nicht flüchtig und bei 1700° nur wenig flüchtig ist. Demnach sieden die Thalliumhaloidsalze bei einer viel tiefern Temperatur als die andern, und es ist durchaus einleuchtend, wenn man die unerwartet grosse Kompressibilität dieser Thalliumsalze wenigstens zum Teil ihrer verhältnismässig geringen Kohäsionstendenz zuschreibt.

Die geringe Flüchtigkeit von Silberchlorid hat schon zu dem Verdacht geführt, dass es hohe Kohäsionsaffinität besitzen muss[3]. Die verhältnismässig niedrige Kompressibilität dieses Salzes ist in völligem Einklang mit diesem Anzeichen eines grossen Kohäsionsdruckes.

Von den Bromiden zeigt es sich unmittelbar, dass sie zwischen die Chloride und Jodide fallen, wie man nach dem periodischen System erwarten sollte, aber eine andere Tatsache, die sich einem bei Betrachtung dieser Resultate sofort aufdrängt, ist, dass das Bromid eine grössere Kompressibilität besitzt, als das Chlorid, und das Jodid eine grössere als das Bromid. Das zeigt wieder, dass die Kompressibilität der Elemente nicht als sicherer Anhaltspunkt für die Kompressibilität der aus ihnen gebildeten Verbindungen dienen kann, denn Chlor ist kompressibler als Brom, und Brom kompressibler als Jod, während ihre Salze sich gerade in der entgegengesetzten Weise unterscheiden. Ein wenig Überlegung erklärt aber die Anomalie. Offenbar beruht wenigstens ein Teil des Unterschiedes der Kompressibilitäten der elementaren Halogene auf dem Unterschied der in ihnen existierenden Kohäsionsaffinität. Chlor ist viel flüchtiger als Brom, Brom viel flüchtiger als Jod. Man kann daher annehmen, dass, falls diese Elemente alle in freiem Zustand demselben Kohäsionsbinnendruck unterworfen worden wären, sie in bezug auf die Kompressibilität nicht so weit voneinander entfernt liegen würden. In diesem Falle ist es nicht schwer zu erklären, weshalb die Bromide kompressibler sind als die Chloride, und

---

[1] Richards, Proc. Am. Acad. **39**, 589 (1904). — Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 24 (1904).

[2] Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 727 (1889).

[3] Richards, Proc. Am. Acad. **39**, 589 (1904). Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 24 (1904).

die Jodide kompressibler als die Bromide, denn in den Bromiden scheint die chemische Affinität in jedem Fall geringer zu sein als in den Chloriden, und in den Jodiden niedriger als in den Bromiden, während in den meisten Fällen die Kohäsionsaffinitäten sich in der gleichen Weise unterscheiden. Die chemische Affinität wird bei solchen einfachen Reaktionen am besten an der Reaktionswärme gemessen, und diese nimmt bekanntlich mit steigendem Atomgewicht des Halogens stark ab. Die Tatsachen sind in der folgenden Tabelle dargestellt, aus der der Leser die Richtigkeit der eben aufgestellten Behauptung ersehen kann.

Bildungswärmen von zwölf Haloidsalzen in Kilojoule pro Grammmolekül.

	Chloride [1]	Bromide	Jodide
Kalium	433	398	335
Natrium	399	359	289
Thallium	194	173	126
Silber	114	95	58

Natürlich bedeuten diese Resultate Änderungen der Gesamtenergie, nicht der freien Energie, aber wenige würden geneigt sein, zu leugnen, dass die Zahlen hier ein sicherer Führer sind, und dass in jedem Falle die Affinität von Brom für die Metalle geringer ist, als von Chlor, und diejenige von Jod geringer als von Brom.

Die Kohäsionsaffinität ist weniger genau bekannt; wenn aber der Schmelzpunkt als Anhaltspunkt gewählt wird, so ordnen sich wenigstens bei den Alkalihaloiden die Kohäsionsaffinitäten in derselben Reihenfolge an, wie ihre chemischen Affinitäten.

Schmelzpunkte der Halogensalze.

	Chloride	Bromide	Jodide
Kalium	736°	700°	636°
Natrium	774	710	630
Thallium	440	460	442
Silber	454	430	528

Obgleich diese letzte Tabelle nicht ganz ohne Beziehung zu der Frage steht, so gewährt sie uns doch keineswegs eine vollkommen

[1]) Die Bildungswärmen der Chloride sind für die Bildung aus flüssigem Chlor berechnet worden, indem die latente Verdampfungswärme des Chlors (9 Kilojoule pro Grammatom) von den gewöhnlichen, auf Chlorgas bezüglichen Werten abgezogen wurden. Nebenbei sei darauf aufmerksam gemacht, dass dieser [von Knietsch, Z. f. Elektroch. **9**, 847 (1903), herrührende] Wert für die Verdampfungswärme nicht weit von dem durch Richards [Proc. Am. Acad. **37**, 400 (1902)] aus der Änderung des Dampfdruckes mit der Temperatur berechneten, 10·2 Kilojoule, entfernt ist.

sichere Führung hinsichtlich der relativen Kohäsionsaffinitäten der verschiedenen Stoffe. Die betreffs der Thallium- und Silbersalze bereits mitgeteilten Tatsachen deuten darauf hin, dass es gefährlich ist, vom Schmelzpunkt auf die Kohäsion zu schliessen, denn die Thalliumsalze sind viel flüchtiger als die Silbersalze, und doch schmelzen alle sechs bei fast dem gleichen Punkt. Der Schmelzpunkt wird zu stark von den Umständen, die die Kristallform bestimmen, beeinflusst, um eine sichere Führung zum Binnendruck abgeben zu können.

Fraglos ist die Verdampfungswärme eines Salzes ein viel besserer Führer zu seiner Kohäsionsaffinität, als der Schmelzpunkt, und da Siedepunkte eine regelmässige Beziehung zu den Verdampfungswärmen zeigen, sind sie ebenfalls zu diesem Zweck besser geeignet, als Schmelzpunkte. Leider liegen aber keine genauen Angaben über die Verdampfungswärmen oder Siedepunkte der Alkali- und Silberbromide und -jodide vor, aus denen sichere Schlüsse bezüglich ihrer relativen Kohäsionsaffinität gezogen werden könnten. Diese mangelhaften Kenntnisse werden glücklicherweise wenigstens teilweise durch die Quinckeschen[1]) Oberflächenspannungsmessungen an verschiedenen geschmolzenen Salzen kompensiert. Richards und Mathews[2]) haben gezeigt, dass die Oberflächenspannung mit allen andern Eigenschaften, die Kohäsionsaffinität anzeigen, in Verbindung steht, daher haben diese Messungen direkt auf den betrachteten Fall Bezug. Quincke goss die geschmolzenen Salze auf

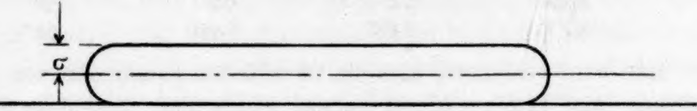


Fig. 1.

eine ebene Fläche, so dass grosse Tropfen mit ebener oberer Oberfläche entstanden. Der Höhenunterschied zwischen der Ebene der obern Oberfläche und der Ebene des maximalen Druckmessers ist für jede Substanz eine Konstante, die nur von der Oberflächenspannung und der Dichte der Flüssigkeit abhängt, und die daher zur Messung der Oberflächenspannung verwendet werden kann. Die Oberflächenspannung berechnet sich nach der (von Gauss herrührenden) Formel $\gamma = \frac{a^2 dg}{2}$, wo γ die Oberflächenspannung in Dynen pro Zentimeter, a der Höhenunterschied (in Zentimetern) zwischen der Ebene der obern Oberfläche

---

[1]) Pogg. Ann. **138**, 141 (1869).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 8 (1908); Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 449 (1908).

und der Ebene des grössten Durchmessers, g die Beschleunigung der Schwere (980·6) und d die Dichte der Flüssigkeit bedeutet.

Quincke bestimmte die Dichte der geschmolzenen Salze durch Ermittlung des Gewichtsverlustes einer Platinkugel beim Versenken in das geschmolzene Salz. Die Dimensionen des Tropfens wurden nicht bestimmt, während er flüssig war, sondern erst nach dem Festwerden und Abkühlen auf Zimmertemperatur. Es ist wahrscheinlich, dass während des Erstarrens und Abkühlens eine geringe Verzerrung eintritt. Überdies misst die Methode nur die Oberflächenspannung beim Schmelzpunkt, während für den vorliegenden Zweck die Kenntnis der Kohäsion bei 20° erforderlich ist. Indessen können wir trotz dieser Fehlerquellen jene Resultate als eine ungefähre Angabe der relativen Kohäsionsaffinitäten dieser Salze betrachten, da die Abweichungen wahrscheinlich für alle Salze ähnlich, und nur relative Werte vonnöten sind.

Die folgende Tabelle gibt die Quinckeschen Resultate für die in Betracht kommenden Salze wieder.

	d	a	Oberflächenspannung
KCl	1·612	0·296	69
$NaCl$	1·612	0·290	66
$LiCl$	1·515	0·292	63
$AgCl$	5·3	0·286	210
KBr	2·199	0·212	48
$NaBr$	2·448	0·202	49
$AgBr$	6·2	0·2	120
KJ [1])	2·497	0·220	59[1])

Man wird bemerken, dass die Oberflächenspannungen von Kalium- Natrium- und Lithiumchlorid nahezu gleich sind, und dass der etwas niedrigere Wert der Oberflächenspannung von Lithiumchlorid mit einer neuern Beobachtung übereinstimmt, wonach Lithiumchlorid etwas flüchtiger ist, als die andern[2]). Der hohe Wert der Oberflächenspannung der Silbersalze steht im Einklang mit ihrer geringen Zusammendrückbarkeit und ihrem hohen Siedepunkt. Der wichtigste aus dieser Tabelle zu ersehende Umstand ist, dass in jedem Falle die Oberflächenspannung der Bromide viel niedriger ist, als diejenige der entsprechenden Chloride. So deutet alles darauf hin, dass die Affinität, sowohl die chemische wie auch diejenige der Kohäsion, bei den Bromiden geringer ist, als bei den Chloriden, und diese wahrscheinliche Existenz eines geringern

[1]) Dieser Versuch ist unzuverlässig, da das Jodkalium durch das Schmelzen an der Luft teilweise zersetzt wird.

[2]) Richards, Proc. Am. Acad. **39**, 590, Fussnote (1904); Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 24 (1904).

Binnendruckes bei den Bromiden reicht vollkommen aus, um die Tatsache zu erklären, dass die Bromide kompressibler als die Chloride sind.

In ähnlicher Weise ist die Kompressibilität des Jodides in jedem Falle grösser als diejenige des Bromides desselben Metalles, trotz der geringern Kompressibilität des Jodes, ein Anzeichen dafür, dass sich die Jodide in einem weniger komprimierten Zustand befinden, als die Bromide. Die Abnahme der chemischen Kompression spielt in diesem Falle wahrscheinlich eine grössere Rolle als im vorigen. Die Bildungswärmen der Bromide dieser vier Metalle sind durchschnittlich 11% niedriger als die Bildungswärmen der entsprechenden Chloride, während die Bildungswärmen der Jodide im Durchschnitt 26% niedriger sind als die Bildungswärmen der Bromide. Leider stehen keine Daten zur Verfügung, die zuverlässige Anhaltspunkte bezüglich der relativen Intensität der Kohäsionsanziehungen zu liefern imstande wären. Die einzige Messung der Oberflächenspannung von Jodkalium durch Quincke, welche ein zwischen den Oberflächenspannungen von Kaliumchlorid und -bromid liegendes Resultat ergab, muss als sehr unzuverlässig betrachtet werden, weil Jodkalium durch Schmelzen in Gegenwart von Luft zersetzt wird, und das Oxyd oder Hydroxyd die Oberflächenspannung des Gemisches wahrscheinlich erhöht.

Im Falle des Silberjodids, eines der abnormsten aller festen Stoffe, kann der Schmelzpunkt von keinem Nutzen sein; hier hilft uns aber die Erfahrung von Baxter[1]), dass es viel flüchtiger ist als das Chlorid.

Eine andere, aber etwas hypothetischere Methode, Schlüsse bezüglich der Grösse des Binnendruckes in einer Substanz zu ziehen, beruht auf dem Ausdehnungskoeffizienten. Wenn die Annahme[2]) gemacht wird, dass die Affinitäten sich nicht stark mit der Temperatur ändern, so muss man die Volumenzunahme, die bei einer Temperatursteigerung eintritt, nur der gegen jene Affinitäten geleisteten Arbeit zuschreiben. Ein Teil der zugeführten Energie kann als nur in der Gestalt erhöhter kinetischer Energie in den Molekülen existierend angesehen werden, aber diese kann in ähnlichen Salzen nahezu konstant sein. Daher ist es nicht unbillig, aus der klar zutage liegenden ausdehnenden Wirkung bestimmter Energiemengen in Gestalt von Wärme Schlüsse bezüglich der relativen Binnendrucke in verschiedenen ähnlichen Substanzen zu ziehen.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 885 (1905).

[2]) Dieser Gedanke ist von dem einen von uns in andern Worten in einer Abhandlung in den Proc. Amer. Acad. **37**, 8 (1901); Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 174 (1902) ausgedrückt worden.

Die Änderung eines Grammoleküls einer einfachen Substanz von t^0 auf $t^0 + \Delta t^0$ erfordert die Zufuhr einer Energiemenge, die durch die Temperatursteigerung (Δt^0), multipliziert mit der molekularen Wärmekapazität (C) der Substanz, also durch $C\Delta t$ dargestellt wird. Wenn diese Energie völlig dazu verbraucht wird, das Volumen des Stoffes zu vermehren, so können wir schreiben $C\Delta t = P\Delta v$, wo P der innere Zug, gegen den die Wärmeenergie Arbeit leistet, und Δv die Volumenzunahme ist. Durch Division durch Δv: $P = \frac{C\Delta t}{\Delta v}$.

Während dieser Druck (dargestellt durch den Quotienten der zugeführten Energie dividiert durch die durch die Energie bewirkte Volumenänderung) kaum etwas sehr Definiertes repräsentieren kann, so muss man von ihm doch im allgemeinen annehmen, dass er zunimmt, wenn die Selbstaffinität zunimmt. Während er uns demnach keine gewisse Kenntnis verschafft, so kann sein Studium, insbesondere im Falle ähnlicher Salze, Anhaltspunkte über die Affinität bieten.

Dieses Prinzip ist auf den Fall der Salze weniger anwendbar als auf den einfachern Fall von Elementen, aber seine Anwendung auf die Salze, deren Kompressibilität gemessen worden ist, ist nicht ohne Interesse. Für sieben der Salze stehen uns Daten über die spez. Wärme und den Ausdehnungskoeffizienten zur Verfügung. Für die spez. Wärmen können die Ergebnisse von Regnault[1]) angenommen werden, denn er ist der einzige Experimentator, der alle sieben notwendigen spez. Wärmen bestimmt hat, und hier ist es wichtiger, relativ richtige als absolut genaue Zahlen zu haben. Die Messungen der Ausdehnungskoeffizienten sind von Fizeau nach einer optischen Methode ausgeführt worden. Die Daten sind in der folgenden Tabelle angegeben und dort mit der molekularen Kompressibilität verglichen.

Salz	Spez. Wärme in Kalorien $= C_p$	Mol. Wärmekapazität in Mayern $C_p M \cdot 4{\cdot}181$	Linearer Ausdehnungskoeffizient $= a$	Molekularer kubischer Ausdehnungskoeffizient $= 3Va$	Energie-Quotient $4{\cdot}18\, C_p M / 3Va = P$	Spez. Kompressibilität $\times 10^6$	$P^{4/3}\beta$
KJ	0·1819	56·9	0·0000427	0·00684	8300	8·6	1·4
KBr	0·113	56·3	0·0000420	0·00548	10300	6·2	1·4
KCl	0·171	53·3	0·0000380	0·00426	12500	5·0	1·5
NaCl	0·214	52·3	0·0000404	0·00327	16000	4·1	1·7
AgBr	0·0739	58·1	0·0000347	0·00302	19200	2·6	1·3
AgCl	0·0911	54·6	0·0000329	0·00255	21400	2·2	1·3
AgJ	0·0616	60·5	—0·0000139	— 0·000173	—	3·9	—

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **46,** 278 (1858).

[2]) Pogg. Ann. **132,** 292 (1867).

In den letzten drei Kolonnen der Tabelle finden sich die zu vergleichenden Ergebnisse: der sogenannte „Energiequotient" stellt dabei den angenommenen Binnendruck dar.

Die Salze sind dieser Tabelle in der Reihenfolge des zunehmenden Binnendruckes angeordnet, mit Ausnahme des einzigen Falles des Silberjodides. Man wird sofort bemerken, dass diese Anordnung die Reihenfolge der abnehmenden Kompressibilität einhält, wieder den Fall des Silberjodides ausgenommen, das sich völlig abnorm verhält und später betrachtet werden soll. Die Regelmässigkeit kann kaum vom Zufall allein herrühren. Insoweit bestätigen diese Tatsachen in qualitativer Weise die schon angeführte Schlussfolgerung, denn es wäre zu erwarten, dass diejenigen Salze, die den höchsten Binnendruck besitzen, am wenigsten durch weitere Erhöhung des äussern Druckes beeinflusst werden würden. Die letzte Kolonne der Tabelle enthält eine angenäherte Konstante, berechnet durch Multiplikation der $^4/_3$. Potenz des Binnendruckes mit der Kompressibilität, $K = P^{4/3}\beta$. Wenn dieser Wert auch nicht streng genommen konstant ist, so bewegt er sich doch zwischen sehr viel engern Grenzen als beide Grössen, aus denen er berechnet ist, und er ist konstant genug, um eine ungefähre Regel über die Reihenfolge abzugeben. Es ist nicht ohne Interesse, auf die Tatsache hinzuweisen, dass diese im vorliegenden Falle empirisch gefundene Funktion von ähnlicher mathematischer Form ist, wie die von Richards und Mathews[1]) gefundene empirische Funktion, nämlich $\gamma^{4/3}\beta$ = konst. Man kann vermuten, dass die Oberflächenspannung γ auf den Binnendruck P, den wir jetzt betrachten, zurückzuführen ist, und es ist denkbar, dass die Ähnlichkeit der mathematischen Form nicht das Ergebnis des Zufalls ist.

Wie gesagt worden ist, ist der Fall des Silberjodides in vielen Hinsichten abnorm und stimmt mit den andern in der Tabelle angeführten Haloidsalzen nicht überein. Das Bestehen einer einzigen Ausnahme dieser Art unter zahlreichen andern Beispielen, die einmütig in eine andere Richtung weisen, bedeutet gewöhnlich nicht, dass die Beziehungen sämtlich zufällig sind, und macht die aus der grossen Mehrzahl gefolgerte Regel nicht ungültig. Es ist wahrscheinlicher, dass die Ausnahme auf einem andern, superponierten Einfluss beruht, der in diesem einzelnen Fall die allgemeine Regel verdeckt, ohne sie für die andern Fälle ungültig zu machen. Aus diesem Grunde ist eine Ausnahme von besonderem Interesse, weil man von ihr erwarten kann, dass sie

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 8 (1908).

vollkommen neue Aufschlüsse bietet, und der Fall des Silberjodides ist daher des weitern Studiums wert.

Silberjodid verhält sich, wie bereits gesagt, in vielen Hinsichten abnorm. Zunächst ist es einer der sehr wenigen festen Stoffe, die einen negativen Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Früher ist von geschmolzenem Quarz unterhalb —80° behauptet worden, dass er sich so verhält[1]), aber ausser dieser Substanz und Silberjodid ist uns kein anderer reiner Stoff, der sich bei steigender Temperatur zusammenzieht, bekannt[2]). Wie in einer andern Abhandlung gezeigt werden soll, verbindet sich diese seltene Eigenschaft des Silberjodides nicht notwendigerweise mit den andern abnormen Eigenschaften, die das Salz zeigt, doch ist sie trotzdem beachtenswert. Der negative Ausdehnungskoeffizient führt nach der vorhergehenden Methode zur Berechnung eines Binnendrucks von — 350000 — ein sinnloses Resultat, das zeigt, dass wenigstens in einigen Fällen die bei der Berechnung von P gemachten Annahmen falsch sind. Diese Angelegenheit soll an einem andern Ort noch weiter erörtert werden. Es wird gezeigt werden, dass die falsche Annahme in der Voraussetzung besteht, dass die Affinität mit der Temperatur unveränderlich ist.

Dann ist Silberjodid einer der wenigen Stoffe, die sich ausdehnen, wenn sie aus einer Phase hoher Temperatur in eine Phase niedriger Temperatur übergehen. Eine umfassende qualitative Untersuchung von Rodwell[3]) hat gezeigt, dass, während sich Silberjodid in der gewöhnlichen Weise beim Erstarren zu einem durchsichtigen festen Stoff zusammenzieht, und dieser durchsichtig feste Stoff sich beim Abkühlen auf eine Temperatur von ungefähr 120° zusammenzieht, unterhalb dieses Punktes unter beträchtlicher Ausdehnung eine einer niedrigen Temperatur entsprechende Varietät entsteht. Diese, der niedrigen Temperatur entsprechende Varietät (deren wichtige Umwandlungstemperatur inzwischen von Mallard und Le Chatelier[4]) zu 146° gefunden worden ist) ist es, die den negativen Ausdehnungskoeffizienten aufweist, deren Dimensionen also noch weiter zunehmen, während sie sich auf Zimmertemperatur abkühlt. Sicherlich ist der Übergang in die Varietät der

[1]) Dorsey, Physical Review, **25**, 10 (1907); Scheel, Ber. d. d. physik. Ges. **5**, 3.

[2]) Wasser zwischen 0 und 4° und flüssiges Wismut innerhalb der acht Grade über seinem Schmelzpunkt (siehe Lüdeking, Wied. Ann. **34**, 21 [1888] haben negative Ausdehnungskoeffizienten, auch das Gemisch Nickelstahl (siehe Guillaume, Compt. rend. **136**, 303 [1903]).

[3]) Chemical News **30**, 288 (1874); **31**, 4 (1875).

[4]) Compt. rend. **97**, 102 (1883); **99**, 157 (1884).

niedern Temperatur derjenige Umstand, der das Silberjodid aus der Reihe der gewöhnlichen in diejenigen der abnormen Stoffe versetzt; nur sehr wenige Substanzen dehnen sich aus, wenn sie aus einer einer höhern Temperatur zukommenden Phase in eine einer niedern Temperatur entsprechenden übergehen. Die Phase der niedrigen Temperatur hat ein ganz abnorm grosses Molekularvolumen, wie ein Vergleich mit dem Silberchlorid und -bromid zeigt. Das Bromid hat ein Molekularvolumen, das nur etwas mehr als 3 ccm grösser ist als dasjenige des Chlorides, während der Unterschied zwischen dem Jodid und dem Bromid fast viermal so gross ist. Die drei Werte sind resp. 25·79, 29·01 und 41·40[1]). Dieses abnorme Molekularvolumen des Silberjodides ist die Ursache, dass die Substanz noch eine weitere ungewöhnliche Eigentümlichkeit an den Tag legt; es tritt nämlich eine Volumenvermehrung ein, wenn sie aus den Elementen entsteht, obgleich die Reaktion zu denen gehört, die mit Wärmeentwicklung verlaufen, und obgleich sie auch augenscheinlich mit Abgabe von freier Energie verbunden ist, da sie freiwillig stattfindet.

Demnach bestätigt das Silberjodid, ein Stoff, von welchem wir wegen seiner grossen Kompressibilität und kleinen Bildungswärme annehmen sollten, dass er ein grösseres Molekularvolumen haben würde als das Bromid oder Chlorid, nicht nur diese Erwartungen, sondern übertrifft sie in solchem Masse, dass es eine Ausnahme gegenüber andern Regeln bildet, die die grosse Mehrheit der materiellen Substanzen beherrschen.

Wie gesagt worden ist, zeigt ein sorgfältiges Studium des Verhaltens des Salzes, dass dieses widersprechende Betragen in dem Augenblick eintritt, in dem das Salz von der Varietät der hohen Temperatur in die unterhalb 146° beständigste, hexagonale, kristalline Form übergeht. Die Verletzung der auf die meisten andern Stoffe anwendbaren Regeln muss daher auf die Neigung zurückgeführt werden, die das Auftreten einer bestimmten Form von Kristallen verursacht, und die weitere Analyse dieses Gegenstandes würde uns in der vorliegenden Abhandlung zu weit abseits führen. Es genügt, die Aufmerksamkeit auf die Ähnlichkeit dieses Falles mit demjenigen des Eises und des grauen Zinns zu lenken, für deren abnormes Verhalten eine Erklärung schon gegeben worden ist[2]).

---

[1]) Siehe Baxter, Amer. Chem. Journ. **31**, 563 (1904); auch Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1585 (1904).

[2]) Richards, Proc. Amer. Acad. **39**, 594—596 (1904); Zeitschr. f. physik. Chem. **49**, 28—30 (1904).

In diesem Zusammenhang sei an die früher in dieser Abhandlung dargelegte Tatsache erinnert, dass Silberjodid weniger kompressibel ist, als die Elemente, aus denen es hergestellt wird. Das ist sehr merkwürdig, wenn man bedenkt, dass es mehr Raum einnimmt als jene. Der allgemeinen Regel nach ist die Form einer Substanz, die weniger Raum einnimmt, die weniger kompressible, aber auch diese Regel wird durch diese eigenartige Verbindung verletzt.

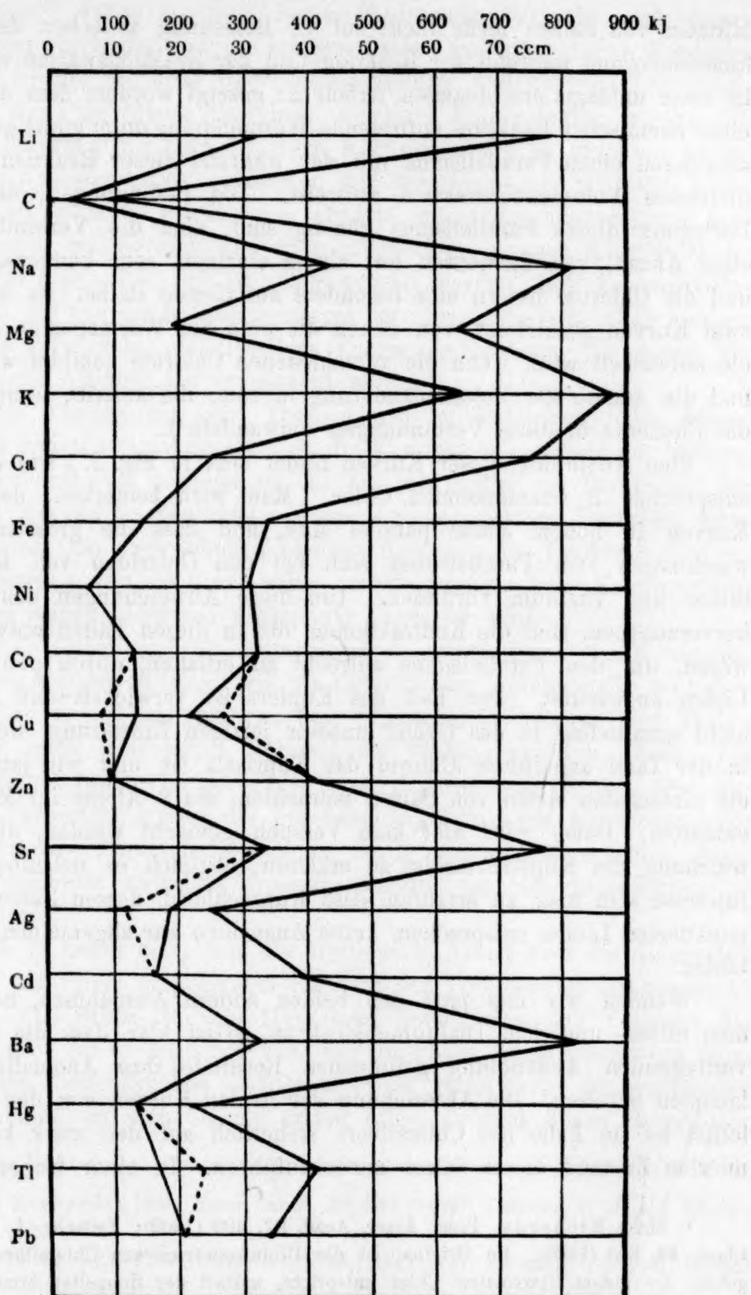
Von Interesse ist die Mallard und Le Chateliersche Feststellung, dass Silberjodid bei 20° unter 2500 Atmosphären in eine Varietät übergeht, welche ein 16 % kleineres Molekularvolumen besitzt als die hexagonale Form. Die vom Druck allein herrührende Volumenabnahme konnte 1 % nicht übersteigen, wie sich aus der Kompressibilität, 0·000004 berechnet; daher muss diese grosse Änderung auf dem Auftreten einer viel dichtern Phase beruhen, von einem so hohen spezifischen Gewicht wie 6·8 und einem Molekularvolumen von nur 35, an Stelle der unter gewöhnlichen Drucken beobachteten Werte, nämlich 5·674, resp. 41·4. Diese dichtere Form, nach ihrer einfachern Brechung zu urteilen, ist ihrer Struktur gemäss dem Chlorid und Bromid des Silbers viel näher verwandt, als das hexagonale Jodid, und sie ist wahrscheinlich die Form, die bei einem systematischen Vergleich der Eigenschaften der Salze in Betracht gezogen werden sollte. Da ihr Molekularvolumen kleiner ist, als die Summe der Atomvolumina der Elemente, aus denen das Salz besteht $(35 < [25{\cdot}75 + 10{\cdot}49 = 36{\cdot}04])$, so verhält sich diese Varietät wie die grosse Mehrheit der andern Substanzen, denn sie zieht sich bei ihrer exothermischen Bildung zusammen.

Auch das Eis, eine der sehr wenigen andern, in bezug auf das Volumen abnormen Substanzen, besteht, wie Tammann[1]) gezeigt hat, unter ähnlich hohen Drucken, in einer viel dichtern Form. Hier scheint wiederum die Neigung zur Bildung hexagonaler Kristalle die Ursache des abnormen Verhaltens zu sein, und diese beiden auffallenden Ausnahmen hören auf, sich abnorm zu benehmen, wenn die Stoffe einem Druck unterworfen werden, der verhältnissmässig gross ist, im Vergleich zum Atmosphärendruck, wahrscheinlich aber klein, verglichen mit den in den Stoffen schon existierenden Drucken.

Beziehung der Kompressibilität zur Reaktionswärme.

Zum Schluss ist es angebracht, auf die Tatsache hinzuweisen, dass die in dieser Abhandlung erörterten Resultate bezüglich der Kompressi-

[1]) Krystallisieren und Schmelzen, S. 315, Leipzig 1903.



Chloride — Parallelismus zwischen Kontraktion und Bildungswärme.
Fig. 2.

bilitäten von Salzen mehr Licht auf die Beziehung zwischen der Volumenänderung während der Reaktion und der Reaktionswärme werfen. In einer unlängst erschienenen Arbeit ist gezeigt worden, dass die bei einer chemischen Reaktion auftretende Wärmetönung unter günstigen Bedingungen einen Parallelismus mit der während dieser Reaktion stattfindenden Volumenkontraktion aufweist. Die Bedingungen, die der Darlegung dieses Parallelismus günstig sind, sind die Verbindungen einer Anzahl von Elementen mit einem einzigen, sehr kompressiblen, und die Chloride liefern eine besonders auffallende Reihe. Es wurden zwei Kurven gezeichnet, von denen die eine die Wärmemenge angab, die entwickelt wird, wenn die verschiedenen Chloride gebildet werden, und die andere die Volumenänderung in ccm, die auftritt, wenn sich die Elemente in diese Verbindungen umwandeln[1]).

Eine Abbildung dieser Kurven findet sich in Fig. 2. Die Zahlen entsprechen 2 Grammatomen Chlor. Man wird bemerken, dass die Kurven in hohem Masse parallel sind, und dass die grössten Abweichungen vom Parallelismus sich bei den Chloriden von Kupfer, Silber und Thallium vorfinden. Um diese Abweichungen deutlicher hervorzuheben, sind die Kontraktionen, die in diesen Fällen notwendig wären, um den Parallelismus aufrecht zu erhalten, durch punktierte Linien angedeutet. Der Fall des Kupfers ist verwickelt und gehört nicht unmittelbar in das Gebiet unserer jetzigen Erörterung, weil das in der Tafel angeführte Chlorid das Kuprisalz ist, und wir jetzt nur die einfachsten Arten von Salzen betrachten, die 2 Atome im Molekül enthalten. Daher wird hier kein Versuch gemacht werden, die Abweichung des Kupferchlorides zu erklären, obgleich es nebenbei von Interesse sein mag, zu erfahren, dass Kuprochlorid, dessen Zahlen den punktierten Linien entsprechen, keine Ausnahme zur allgemeinen Regel bildet.

Wenden wir uns jetzt den beiden andern Ausnahmen, nämlich dem Silber- und dem Thalliumchlorid, zu, so ist klar, dass die in der vorliegenden Abhandlung gefundenen Resultate ihre Anomalie vollkommen erklären. Die Abweichung der beiden Kurven von der Parallelität ist im Falle des Chlorsilbers sicherlich auf den stark komprimierten Zustand dieses Salzes zurückzuführen. In einer frühern Ab-

---

[1]) Siehe Richards, Proc. Amer. Acad. **37**, 402 (1902); Zeitschr. f. physik. Chem. **40**, 600 (1902). Im Original ist die Bildungswärme von Chlorsilber angegeben, die einem Grammatom Chlor entspricht, anstatt der doppelten Menge, wie es, der Übereinstimmung mit den andern Salzen wegen, notwendig ist. Dieser Irrtum ist in der jetzigen Figur richtig gestellt worden.

handlung[1]) wurde aus dem hohen Siedepunkt Verdacht nach dieser Richtung geschöpft, und die jetzigen Zahlen bestärken diesen Verdacht, indem sie auf die hohe Oberflächenspannung und niedrige Kompressibilität des Chlorsilbers hinweisen — beides Eigenschaften, welche von einer Substanz mit beträchtlichem Kohäsionsdruck zu erwarten wären. Dieser Kohäsionsdruck, zusammen mit der chemischen Affinität, sollte, wie man erwarten würde, eine abnorm grosse Zusammenziehung hervorbringeu, welche nicht von einer entsprechend grossen Wärmewirkung begleitet sein sollte. Es ist schon gezeigt worden, dass Volumenänderungen, die von der Kohäsionsenergie herrühren, wahrscheinlich weniger Wärme entwickeln, als dieselben Volumenänderungen, die durch die chemische Affinität hervorgebracht werden[2]).

Die Abweichung beim Thallochlorid ist derjenigen beim Silberchlorid gerade entgegengesetzt, da die Kontraktion während der Bildung des Thallochlorids geringer ist, als sie sein sollte, um Parallelität der beiden Kurven zu bewirken. Dieses entgegengesetzte Verhalten kann jetzt durch die ungewöhnlich niedrige Kohäsion des Thallochlorides erklärt werden, wie sie durch seine verhältnismässig hohe Kompressibilität und seinen niedrigen Siedepunkt angezeigt wird.

Falls Silber und Thalliumchlorid denselben Grad von Kohäsionsaffinität besitzen würden, wie die Chloride der Alkalimetalle, so haben wir allen Grund zu glauben, dass Silberchlorid weniger und Thallochlorid mehr Kontraktion während der Bildung erleiden würde. Die punktierten Linien in der Figur sind gezogen worden, um diese Annahme anzudeuten und die gegebene Erklärung der Abweichung der tatsächlichen Eigenschaften dieser Stoffe von der allgemeinen Regel der Parallelität zwischen Zusammenziehung und Energieänderung zu illustrieren.

Es ist daher klar, dass die vorliegende Arbeit über die Kompressibilität mit ihrem eingehenden Studium der Volumenbeziehungen fester Stoffe eine Stütze für die Hypothese liefert, dass das Volumen der Substanzen im wesentlichen von den innerhalb dieser Substanzen herrschenden Binnendrucken abhängt, denn sie erklärt einige der greifbarsten Ausnahmen, die sich bei der ersten rohen Prüfung dieser Hypothesen zeigen.

---

[1]) Richards, Proc. Amer. Acad. **39,** 589 (1904); Zeitschr. f. physik. Chemie **49,** 23 (1904).

[2]) Richards, Proc. Amer. Acad. **39,** 588 (1904); Zeitschr. f. physik. Chemie **49,** 22 (1904).

Zusammenfassung.

1. Die Kompressibilitäten von 12 Salzen — den Chloriden, Bromiden und Jodiden von Natrium, Kalium, Silber und Thallium — sind bestimmt worden. Die Werte zwischen Drucken von 100 bis 500 Megabaren (cm- g- sek.-„Atmosphären") sind die folgenden:

Natriumchlorid 0·0000041; Natriumbromid 0·0000051; Natriumjodid 0·0000069; Kaliumchlorid 0·0000050; Kaliumbromid 0·0000062; Kaliumjodid 0·0000086; Silberchlorid 0·0000022; Silberbromid 0·0000026; Silberjodid 0·0000039; Thallochlorid 0·0000047; Thallobromid 0·0000051; Thallojodid 0·0000067.

2. Die relativen Werte der Kompressibilitäten dieser Salze sind systematisch mit der Flüchtigkeit, der Oberflächenspannung, dem Binnendruck und der Bildungswärme der Salze, wie auch der Kompressibilität der Elemente und der Zusammenziehung, die bei der Bildung der Salze aus ihren Elementen eintritt, in Beziehung gesetzt werden.

Es ist gezeigt worden, dass die neuen Tatsachen die Hypothese stützen, wonach die Volumina von Flüssigkeiten und festen Stoffen im wesentlichen von den in ihnen herrschenden chemischen und Kohäsionsaffinitäten abhängen, und dass sie daher neue Beweise für die Bedeutung der Änderungen des Atomvolumens liefern.

Eine Erklärung des negativen Ausdehnungskoeffizienten von Silberjodid.

Von

Grinnell Jones[1].

Silberjodid hat die bemerkenswerte und fast einzig dastehende Eigenschaft, an Volumen abzunehmen, wenn seine Temperatur gesteigert wird. Fizeau[2]) hat nach einer zuverlässigen optischen Methode den Ausdehnungskoeffizienten von drei verschiedenen Varietäten gemessen und gefunden, dass er in jedem Falle negativ ist. Es ergab sich, dass ein Zylinder von Silberjodid, welches vorher geschmolzen worden war und daher aus eng zusammengepackten kleinen Kristallen bestand, einen linearen Ausdehnungskoeffizienten von —0·00000139 besass (mittlere Temperatur 40°). Gefälltes Silberjodid, das komprimiert worden war, bis es kompakt und zusammenhängend war und eine gute Politur annahm, aber seine amorphe Struktur noch beibehielt, zeigte denselben linearen Ausdehnungskoeffizienten — 0·00000137 (mittlere Temperatur 40°). Der lineare Ausdehnungskoeffizient eines einzelnen grossen hexagonalen Kristalles fand sich zu —0·000003966 in der Richtung der Hauptachse und + 0·000000647 in einer zur Hauptachse senkrechten Richtung. Der kubische Ausdehnungskoeffizient ist daher —0·000003966 + 2.0·000000647 = —0·00000267, das ist niedriger, als der für die andern Varietäten beobachtete (3. — 0·00000138 = — 0·00000414): Sowohl die amorphe wie die kristallinische Varietät, besitzt diese sehr ungewöhnliche Eigenschaft. Dieses abnorme Verhalten wurde im Bereich von —10 bis +70° beobachtet und erwies sich als reversibel. Die numerische Grösse des Koeffizienten nimmt mit steigender Temperatur zu, wenigstens innerhalb des von Fizeau untersuchten Temperaturintervalles. Fizeau bestätigte das Vorzeichen des Koeffizienten mittels eines Hebelkomparators.

Die Beobachtungen Fizeaus werden, wenigstens was das Vorzeichen des Ausdehnungskoeffizienten und die Änderung des letztern mit der Temperatur anbetrifft, durch die Beobachtungen Rodwells[3]) bestätigt,

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Pogg. Ann. **123**, 292 (1867).

[3]) Chem. News **31**, 5 (1875).

die mit Hilfe einer durchaus verschiedenen und offenbar weniger zuverlässigen Dilatometermethode angestellt wurden. Die Ergebnisse Rodwells sind — 0·000 007 18 zwischen — 18 und 0°, — 0·000 032 97 zwischen 0 und 21° und — 0·000 055 70 zwischen 21 und 67°.

Die einzigen andern Fälle einer Volumenabnahme mit steigender Temperatur, die mir aufzufinden gelang, sind Wasser zwischen 0 und 4°, flüssiges Wismut[1]) bis ungefähr 8 über seinem Schmelzpunkt, vorher geschmolzener Quarz[2]) unterhalb — 80° und ein Nickelstahl[3]).

Für Beryll fand Fizeau[4]) einen negativen linearen Ausdehnungskoeffizienten in der Richtung der Hauptachse, aber senkrecht dazu ist der Koeffizient positiv und grösser. Der kubische Ausdehnungskoeffizient ist positiv. Calcit verhält sich ähnlich.

Fizeau[5]) folgerte aus der Änderung des Ausdehnungskoeffizienten, dass der Diamant bei — 42·3° ein Dichtemaximum und unterhalb dieser Temperatur einen negativen Ausdehnungskoeffizienten haben würde, und das Kupferoxyd ein Dichtemaximum bei — 4·3° und unterhalb dieser Temperatur einen negativen Ausdehnungskoeffizienten besitzt. Das ist aber eine auf Extrapolation beruhende Vermutung und keine beobachtete Tatsache.

Meines Wissens rührt der einzige bisher gemachte Versuch, das bemerkenswerte Verhalten des Silberjodides zu erklären, von H. Sainte-Claire Deville[6]) her, der sich bemühte, es mit der Ausdehnung zu verknüpfen, die während der Bildung des Silberjodides aus seinen Elementen eintritt. Er macht die Annahme, dass zwei Elemente bei einer gegebenen Temperatur adiabatisch sich verbinden gelassen werden, und dass die gebildete Verbindung durch die entwickelte Wärme auf eine höhere Temperatur t^0 erwärmt wird. „Die Erfahrung zeigt, dass in sehr vielen Fällen, das bei der Temperatur t^0, welche der Verbindungsvorgang hervorruft, genommene Volumen des Produktes sehr wenig verschieden ist von der Summe der Volumina der Bestandteile" (genommen bei der ursprünglichen Temperatur). Wenn sich dann das Silberjodid beim Abkühlen auf die ursprüngliche Temperatur in der gewöhnlichen Weise zusammenzöge, würde das bei der ursprünglichen Temperatur sich ein-

---

[1]) Lüdeking, Wied. Ann. **34**, 21 (1888).

[2]) Dorsey, Physical Review **25**, 101 (1907). — Scheel, Ber. d. d. physik. Ges. **5**, 718 (1907).

[3]) Guillaume, Compt. rend. **136**, 303 (1903).

[4]) Pogg. Ann. **128**, 584 (1866).

[5]) Pogg. Ann. **128**, 585 (1866).

[6]) Pogg. Ann. **132**, 307 (1867).

stellende Volumen des Silberjodides geringer sein als die Summe der Volumina der Elemente vor der Verbindung. Tatsächlich aber ist das Volumen des Silberjodides grösser als die Summe der Volumina der Elemente. Aus diesen Prämissen folgert Deville, dass das Silberjodid sich beim Abkühlen ausdehnen muss. Deville gibt nicht den mindesten Beweis für die oben angeführte Behauptung, welche als erste Prämisse dient.

T. W. Richards[1]) hat in einer Reihe von Abhandlungen über „the significance of changing atomic volume" [die Bedeutung der Änderungen des Atomvolumens] gezeigt, dass keine Anhaltspunkte zugunsten der alten Ansicht vorliegen, dass die Atome inkompressibel seien. Diese Annahme wurde ursprünglich gemacht, um die mathematische Behandlung der Molekularphysik zu vereinfachen. Er gibt starke Gründe für die Annahme, dass in Flüssigkeiten und festen Stoffen die Atome und Moleküle eng zusammengepackt und in wirklicher Berührung miteinander sind, und dass der „freie Raum" in der Regel weit überschätzt worden ist[2]). Er schlägt dann die Hypothese vor, dass die Atome kompressibel seien, d. h. dass sie unter dem Einflusse entweder des äussern Druckes oder des durch die gegenseitige Anziehung der Moleküle (Kohäsion) oder die Anziehung der Atome innerhalb des Moleküls (chemische Affinität) ausgeübten Druckes, Änderungen des Volumens und der Gestalt unterworfen seien. Wenn die Atome eng zusammengepackt sind, werden solche Änderungen des Volumens der Atome, Änderungen des Volumens der Substanz herbeiführen. Richards hat deutlich gezeigt, dass die Volumina von Stoffen durch diese Kräfte beeinflusst werden. Er hat auch viele andere Konsequenzen dieser Hypothese der kompressiblen Atome abgeleitet und gezeigt, dass sie sehr gut mit den Tatsachen übereinstimmen.

Die Hypothese der kompressiblen Atome bildet ein neues Mittel zum Nachforschen nach einer Erklärung für die negativen Ausdehnungskoeffizienten, welche die alte Hypothese der inkompressiblen Atome nicht zu erklären vermochte. Die übliche und anerkannte Erklärung der Volumenzunahme, welche fast alle Stoffe beim Erwärmen erfahren, ist, dass die erhöhte Heftigkeit der Molekularschwingungen einen grössern intramolekularen Raum hervorbringt. Das ist deutlich bei der Ausdeh-

---

[1]) Proc. Am. Acad. **37,** 3 (1901); **37,** 399 (1902); **38,** 293 (1902); **39,** 581 (1904); auch Zeitschr. f. physik. Chemie **40,** 169, **597** (1901); **42,** 129 (1902); **49,** 15 (1904).

[2]) Siehe Proc. Am. Acad. **37,** 407—409 wegen der ersten Angabe dieser Schlussfolgerung, obgleich zwecks vollständiger Darlegung der bis jetzt veröffentlichten Beweise in allen oben angezogenen Abhandlungen nachgeschlagen werden sollte.

nung eines Gases infolge von Temperaturerhöhung bei konstantem Druck der Fall, und dieselbe Auffassung ist auf Flüssigkeiten und feste Stoffe angewendet worden. Während dies wahrscheinlich einer der Gründe einer die Temperaturerhöhung begleitenden Volumenänderung ist, lässt sich aus der Hypothese der kompressiblen Atome folgern, dass mindestens zwei weitere Einflüsse ins Spiel kommen müssen.

Es ist wohlbekannt, dass die Oberflächenspannung mit zunehmender Temperatur abnimmt, und da Oberflächenspannung und Kohäsion sehr eng miteinander verbunden sind, können wir schliessen, dass auch die Kohäsion mit steigender Temperatur abnimmt. Da Richards nachgewiesen hat, dass die Kohäsion einen ausgesprochenen Einfluss auf das Volumen hat, so folgt, dass wenigstens ein Teil der Ausdehnung der Substanzen bei steigender Temperatur von der Abnahme der Kohäsion herrührt.

Wenn die Atome wirklich kompressibel sind, und wenn das Volumen der Moleküle durch den Affinitätsdruck beeinflusst wird, wie Richards annahm, so folgt, dass die durch welche Ursache immer hervorgerufene Änderung der Affinität oder Anziehung von einer Volumenänderung begleitet sein wird. Da die Affinitäten der Elemente zueinander sich mit der Temperatur ändern, so muss noch eine dritte Ursache für die Volumenänderung der Stoffe bei Temperaturänderungen bestehen. Da in manchen Fällen die Affinität mit steigender Temperatur zu-, in andern abnimmt, würde die Wirkung in verschiedenen Fällen entgegengesetztes Vorzeichen haben.

Bei Gasen ist die Wirkung von Änderungen der Kohäsion und Affinität (ausgenommen in einigen Fällen, in denen Dissociation eintritt) im Vergleich zur Wirkung von Änderungen der molekularen Geschwindigkeit zu vernachlässigen, und dies erklärt die Tatsache, dass die Ausdehnungskoeffizienten aller Gase nahezu gleich sind. Bei Flüssigkeiten und festen Stoffen dagegen lagern sich die drei Einflüsse übereinander, wodurch die grossen Unterschiede in den Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Flüssigkeiten und fester Stoffe hervorgebracht werden. Da weiterhin die Änderungen der Molekularschwingungen und der Kohäsion wahrscheinlich immer dahin streben, einen positiven Ausdehnungskoeffizienten hervorzurufen, und da in der Regel die Wirkung der Kohäsionsänderungen auf das Volumen grösser ist als die Wirkung der Affinitätsänderung, so wird nur in seltenen Fällen die Zunahme der Affinität ausreichen, um die beiden entgegengesetzten Bestrebungen zu überwinden und zu einem negativen Ausdehnungskoeffizienten Veranlassung zu geben.

Diese hypothetische Analyse des Ausdehnungskoeffizienten auf Grund der Hypothese der kompressiblen Atome steht daher in Übereinstimmung mit der grossen Gleichförmigkeit der Ausdehnungskoeffizienten von Gasen und den Unterschieden der Koeffizienten verschiedener Flüssigkeiten und fester Stoffe und auch mit dem sehr seltenen Auftreten eines negativen Ausdehnungskoeffizienten.

Um diese Hypothese zu prüfen, wird ein Versuch gemacht werden, sie auf den spezifischen Fall des Silberjodids anzuwenden. Da die freie Bildungsenergie den besten Aufschluss über die Intensität der chemischen Affinität liefert, müssen wir zuerst die freie Bildungsenergie des Silberjodides berechnen. Zum Vergleich werden auch die Fälle des Silberchlorides und -bromides betrachtet werden.

Die freie Energie der Bildung von Chlorsilber ist gleich der Energieabgabe einer Kette, die aus einer Silber- und aus einer Chlorelektrode in einer mit Chlorsilber gesättigten Chlorkaliumlösung besteht. Wenn der Strom durch diese Kette fliesst, wird Chlorsilber reversibel gebildet, ohne weitere Arbeitsleistung. Ketten von ganz genau dieser Art sind nicht tatsächlich gemessen worden, aber es stehen genügend Daten zur Verfügung, um das Potential einer solchen Kette, die Silberchlorid, -bromid oder -jodid hervorbringt, berechnen zu können[1]).

Goodwin[2]) hat die E. K. einer Kette gemessen, bestehend aus einer Silberelektrode in einer 0·1-norm., an Chlorsilber gesättigten Chlorkaliumlösung gegen eine Silberelektrode in einer 0·1-norm. Silbernitratlösung.

$$\left.\begin{array}{l} Ag,\ KCl\ 0\cdot1\text{-norm.}\ AgCl\ \text{ges.},\quad KNO_3\ 0\cdot1\text{-norm.},\quad AgNO_3\ 0\cdot1\text{-norm.},\\ \qquad\qquad\qquad\qquad Ag:\pi = +0\cdot449. \end{array}\right\} \quad (1)$$

Für das Potential der Silberelektrode nehme ich das von Lewis[3]) erhaltene Resultat an, der gefunden hat, dass das Potential der Silberelektrode in $^1/_{10}$-norm. Silbernitrat gegen die Normalelektrode (N. E.) — 0·451 Volt beträgt.

$$Ag,\ AgNO_3\ 0\cdot1\text{-norm.},\ \text{N. E.}\quad :\pi = -0\cdot451. \qquad (2)$$

Erich Müller[4]) fand, dass eine aus Wasserstoff und Chlor, beide

[1]) Alle zu benutzenden Zahlen beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf 25°. π erhält das positive Vorzeichen, wenn der positive Strom innerhalb der Kette von der ersten zur zweiten Elektrode zu fliessen bestrebt ist. π wird ausschliesslich aller Potentiale zwischen den Elektrolyten der Kette angegeben werden.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 645 (1894). — Diese und andere hier zitierten Goodwinschen Zahlen sind wegen der Potentialdifferenz an den Flüssigkeitsberührungsstellen mit einer Korrektion von — 0·001 Volt versehen worden.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 465 (1906).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 159 (1902).

unter Atmosphärendruck, mit Normalsalzsäure als Elektrolyten, bestehende Kette ein Potential von 1·366 gibt. Er berechnete dann das Potential dieser Elektroden gegen eine in bezug auf die Ionen normale Lösung, unter der Annahme, dass die Normalsäure zu 78% dissociiert sei, und erhielt 1·353.

$$H_2 \text{ (1 Atm.) } H^{\cdot} \text{ norm., } Cl' \text{ norm., } Cl_2 \text{ (1 Atm.) } : \pi = +1{\cdot}353. \quad (3)$$

Wilsmore[1]) hat gezeigt, dass:

$$\text{N. E., } H^{\cdot} \text{ norm., } H_2 \text{ (1 Atm.) } : \pi = -0{\cdot}283. \quad (4)$$

Das Potential der folgenden Kette ist mittels der Nernstschen Formel unter der Annahme berechnet worden, dass $^1/_{10}$-norm. Chlorkalium zu 86% dissociiert ist.

$$\left.\begin{array}{l} Cl_2 \text{ (1 Atm.) } Cl' \text{ norm., } KCl \text{ 0·1-norm., } Cl_2 \text{ (1 Atm.)}: \\ \pi = \frac{RT}{nF} \log \frac{C_1}{C_2} = -0{\cdot}0591 \log 0{\cdot}081 = +0{\cdot}063. \end{array}\right\} \quad (5)$$

Damit das Ergebnis mit der freien Energie der Bildung von Silberbromid und -jodid vergleichbarer sei, wollen wir die freie Energie der Bildung von Silberchlorid aus Silber und flüssigem Chlor berechnen. Da nach Knietsch[2]) flüssiges Chlor bei 25° mit Chlorgas von 7·63 Atm. im Gleichgewicht steht, wird die freie Energie der Bildung aus flüssigem Chlor gleich derjenigen der Bildung aus Chlorgas von 7·63 Atm. sein. Daher:

$$\left.\begin{array}{l} Cl_2 \text{ (1 Atm.), } KCl \text{ 0·1-norm., } Cl_2 \text{ (flüss.)}: \; \pi = \frac{0{\cdot}0591}{2} \log \frac{7{\cdot}63}{1} \\ \qquad = +0{\cdot}026. \end{array}\right\} \quad (6)$$

Durch Addition dieser sechs Gleichungen haben wir:

$$Ag, \; KCl \text{ 0·1-norm., } AgCl \text{ ges., } Cl_2 \text{ (flüss.) } : \pi = 1{\cdot}157 \text{ Volt.} \quad (7)$$

Die freie Energie der Bildung von Chlorsilber bei 25° ist:

$$A = n\pi F = 1{\cdot}157 \,.\, 96{\cdot}58 = 111{\cdot}7 \text{ Kilojoule.}$$

Goodwin mass auch die Kette:

$$\left.\begin{array}{l} Ag, \; KCl \text{ 0·05-norm., } AgCl \text{ ges., } KNO_3 \text{ 0·05-norm.,} \\ AgNO_3 \text{ 0·05-norm., } Ag \quad : \pi = 0{\cdot}418. \end{array}\right\} \quad (8)$$

Wenn wir dann annehmen, dass 0·05-norm. Silbernitrat zu 86% und 0·1-norm. Silbernitrat zu 81·5% dissociiert ist, so haben wir:

$$\left.\begin{array}{l} Ag, \; AgNO_3 \text{ 0·05-norm., } AgNO_3 \text{ 0·1-norm.,} \\ Ag \quad : \pi = 0{\cdot}0591 \log \frac{0{\cdot}0815}{0{\cdot}0429} = +0{\cdot}016. \end{array}\right\} \quad (9)$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 291 (1900).

[2]) Pogg. Ann. **259**, 124 (1890).

An Stelle von Gleichung (5) benutzen wir:

$$\left.\begin{array}{l} Cl_2 \text{ (1 Atm.)}, Cl' \text{ norm.}, KCl \text{ 0·05-norm.}, \\ \quad Cl_2 \quad : \pi = 0{\cdot}0591 \log 0{\cdot}0445 = 0{\cdot}080. \end{array}\right\} \quad (10)$$

Durch Addition der Gleichungen (8), (9), (2), (3), (4), (6) und (10) erhalten wir:

$$Ag,\ KCl \text{ 0·05-norm. } AgCl \text{ ges.}, Cl \text{ (flüss.)} \quad : \pi = 1{\cdot}159 \text{ Volt}, \quad (11)$$

und daher ist die freie Bildungsenergie von Silberchlorid 1·159 . 96·58 = 111·9 Kilojoule. Der Mittelwert beträgt 111·8 Kilojoule.

Goodwin[1]) hat gefunden:

$$\left.\begin{array}{l} Ag,\ KBr \text{ 0·1-norm. } AgBr \text{ ges.}, KNO_3 \text{ 0·1-norm.}, \\ \quad AgNO_3 \text{ 0·1-norm}, Ag \quad : \pi = +0{\cdot}598. \end{array}\right\} \quad (12)$$

Sammets[2]) Messungen des Potentials einer molaren Lösung von freiem Brom in einer normalen Lösung von Bromion gegen die Normalkalomelelektrode gibt das Resultat:

$$\text{N. E.}, Br' \text{ norm.}, Br_2 \text{ (molar)} \quad : \pi = +0{\cdot}807.$$

Die ganz ähnlichen Messungen von Boericke[3]) geben ein Potential von 0·810 für dieselbe Kette. Als Mittel wird angenommen:

$$\text{N. E.}, Br' \text{ norm.}, Br_2 \text{ (molar)} \quad : \pi = +0{\cdot}808. \quad (13)$$

Boericke fand, dass die Konzentration von freiem Brom in Lösung, die mit flüssigem Brom im Gleichgewicht steht, 0·2125 Mol pro Liter beträgt. Das Potential von flüssigem Brom gegen Normalbromion kann daher mit Hilfe der Nernstschen Formel berechnet werden:

$$\left.\begin{array}{l} Br_2 \text{ (molar)}, Br' \text{ norm.}, Br_2 \text{ (0·2125-mol.)} \ : \\ \qquad \pi = \dfrac{0{\cdot}0591}{2} \log \dfrac{0{\cdot}2125}{1} = -0{\cdot}020. \end{array}\right\} \quad (14)$$

Nehmen wir an, dass 0·1-norm. KBr zu 86% dissociiert ist, so haben wir:

$$\left.\begin{array}{l} Br \text{ (flüss.)}, Br' \text{ norm.}, \text{0·1-norm. } KBr, Br \text{ (flüss.)} \ : \\ \qquad \pi = -0{\cdot}0591 \log 0{\cdot}0861 = +0{\cdot}063. \end{array}\right\} \quad (15)$$

Durch Addition der Gleichungen (10), (2), (13), (14) und (15) erhalten wir:

$$Ag,\ KBr \text{ 0·1-norm. } AgBr \text{ ges.}, Br \text{ (flüss.)} \quad : \pi = +0{\cdot}998. \quad (16)$$

Daher beträgt die freie Energie der Bildung von Bromsilber 0·998 . 96·58 = 96·4 Kilojoule.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 681 (1905).

[3]) Z. f. Elektroch. **11**, 57 (1905).

Goodwin hat auch die Kette gemessen:

$$\left.\begin{array}{l} Ag,\ KBr\ 0{\cdot}05\text{-norm. } AgBr\text{ ges., } KNO_3\ 0{\cdot}05\text{-norm.,} \\ \qquad AgNO_3\ 0{\cdot}05\text{-norm., } Ag\quad :\pi = +\,0{\cdot}569. \end{array}\right\} \quad (17)$$

Unter der Annahme, dass 0·05-norm. Bromkalium zu 89% dissociiert ist, haben wir:

$$\left.\begin{array}{l} Br\text{ (flüss.), } Br'\text{ norm., } 0{\cdot}05\text{-norm } KBr, \\ \qquad Br\text{ (flüss.)}\quad :\pi = -\,0{\cdot}0591\log 0{\cdot}0445 = +\,0{\cdot}080. \end{array}\right\} \quad (18)$$

Durch Addieren der Gleichungen (17), (9), (2), (13), (14) und (18) erhalten wir:

$$Ag,\ 0{\cdot}05\ KBr,\ AgBr\text{ ges., } Br\text{ (flüss.)}\quad :\pi = 1{\cdot}002. \quad (19)$$

Demnach beträgt die freie Energie der Bildung von Bromsilber 1·002 . 96.58 = 96·8 Kilojoule.

Das Mittel aus diesen beiden angegebenen Resultaten ist 96·6 Kilojoule als die freie Bildungsenergie von Bromsilber bei 25°.

Goodwin hat die Kette gemessen.

$$\left.\begin{array}{l} Ag,\ KJ\ 0{\cdot}1\text{-norm., } AgJ\text{ ges., } KNO_3\ 0{\cdot}1\text{-norm.,} \\ \qquad AgNO_3\ 0{\cdot}1\text{-norm., } Ag\quad :\pi = +\,0{\cdot}813. \end{array}\right\} \quad (20)$$

Die Messungen von Sammet[1]) stimmen mit den frühern Messungen von Crotogino[2]) überein, indem sie zeigen, dass das Potential der Kette aus der Normalkalomelelektrode gegen molares freies Jod in Lösung und normales Jodion 0·341 Volt beträgt:

$$\text{N. E., } J'\text{ norm., } J_2\text{ (molar)}\quad :\pi = +\,0{\cdot}341. \quad (21)$$

Nach Noyes und Seidensticker[3]) beträgt die Konzentration von freiem Jod in Lösung im Gleichgewicht mit festem Jod 0·001342 Mol pro Liter. Das Potential von festem Jod gegen Normaljodion lässt sich daher berechnen:

$$\left.\begin{array}{l} J_2\text{ (molar), } J'\text{norm, } J_2\,(0{\cdot}001342\text{-norm.)} \\ \qquad :\pi = \dfrac{0{\cdot}0591}{2}\log\dfrac{0{\cdot}001342}{1} = -\,0{\cdot}083. \end{array}\right\} \quad (22)$$

Angenommen, dass 0·1-norm. Jodkalium zu 87% dissociiert ist, haben wir:

$$\left.\begin{array}{l} J\text{(fest), } J'\text{norm., } KJ\ 0{\cdot}1\text{-norm.,} \\ \qquad J\text{(fest)}\quad :\pi = -\,0{\cdot}0591\log 0{\cdot}087 = +\,0{\cdot}063. \end{array}\right\} \quad (23)$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 674 (1905).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **24**, 250 (1900).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 357 (1898).

Durch Addition der Gleichungen (20), (2), (21), (22) und (23) erhalten wir:

$$Ag,\ AgJ\,\text{ges.},\ KJ\ 0{\cdot}1\text{-norm.},\ J\,(\text{fest})\quad :\pi = +0{\cdot}683. \qquad (24)$$

Daher ist die freie Energie 0·683 . 96·58 = 66·0 Kilojoule.

In ähnlicher Weise mass Goodwin die Kette:

$$\left.\begin{array}{l} Ag,\ AgJ\,\text{ges.},\ KJ\ 0{\cdot}05\text{-norm.},\ KNO_3\ 0{\cdot}05\text{-norm.}, \\ \qquad AgNO_3\ 0{\cdot}05\text{-norm.},\ Ag\quad :\pi = 0{\cdot}787. \end{array}\right\} \qquad (25)$$

Unter der Annahme, dass 0·05-norm. KJ zu 89·5% dissociiert ist, haben wir:

$$\left.\begin{array}{l} J\,(\text{fest}),\ J'\text{norm.},\ KJ\ 0{\cdot}05\text{-norm.}, \\ \qquad J\,(\text{fest})\quad :\pi = -0{\cdot}0591\log 0{\cdot}0448 = 0{\cdot}080. \end{array}\right\} \qquad (26)$$

Durch Addition der Gleichungen (25), (2), (9), (21), (22) und (26) erhalten wir:

$$Ag,\ AgJ\,\text{ges.},\ KJ\ 0{\cdot}05\text{-norm.},\ J\,(\text{fest})\quad :\pi = 0{\cdot}690. \qquad (27)$$

Demnach ist die freie Energie 0·690 . 96·58 = 66·6 Kilojoule.

Ziehen wir das Mittel, so erhalten wir 66·3 Kilojoule als die freie Energie der Bildung von Jodsilber aus Silber und festem Jod.

Goodwin berechnete aus seinen Potentialmessungen die Löslichkeit der drei Silbersalze. Thiel[1]), der die Löslichkeit dieser Salze nach einer andern Methode mass, erhielt Resultate, die im wesentlichen mit den Goodwinschen übereinstimmen, und wir können sie daher als Bestätigung der Goodwinschen Potentialmessungen auffassen.

Für die Bildungswärmen der drei Silberhalogensalze nehme ich die Resultate von Thomsen[2]) an. Beim Silberchlorid muss die von Knietsch[3]) bestimmte Verdampfungswärme des Chlors (9·3 Kilojoule) abgezogen werden. Diese Werte sind wahrscheinlich weniger zuverlässig als die Werte der freien Energie, die schon berechnet worden sind.

Wir sind jetzt imstande, mit Hilfe des wohlbekannten Ausdruckes:

$$A - U = T\frac{dA}{dT}$$

die Änderung der freien Energie mit der Temperatur zu berechnen. Die folgende Tabelle gibt die freie Energie (A) und die Bildungswärme

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **24**, 57 (1900).

[2]) Thermochemische Untersuchungen III, 380. Die Änderungen der Wärmekapazitäten sind so gering, dass die Unterschiede zwischen den Bildungswärmen bei 18 und bei 25° in die experimentellen Fehlergrenzen fallen, und daher können wir die Thomsenschen Zahlen verwenden, ohne ihnen eine Korrektion beizufügen.

[3]) Z. f. Elektroch. **9**, 847 (1903).

(U) und die Änderung der freien Energie mit der Temperatur, ausgedrückt in Kilojoule pro Grad oder Kilomayern $\left(\frac{dA}{dT}\right)$ und den kubischen Ausdehnungskoeffizienten (3α).

	A	U	$\frac{dA}{dT}$	3α
AgCl	111·8	114	— 0·006	+ 0·0000988
AgBr	96·6	95	+ 0·005	+ 0·0001041
AgJ	66·3	58	+ 0·028	— 0·0000041

Obgleich für diese Temperaturkoeffizienten nur wenig Genauigkeit beansprucht werden kann, und im Falle des Silberchlorides und -bromides das Vorzeichen nicht von Bedeutung zu sein braucht, so kann kein Zweifel obwalten, dass dem Vorzeichen im Falle des Silberjodides Bedeutung zukommt.

Wir können daher schliessen, dass die gegenseitige Anziehung von Silber und Jod mit steigender Temperatur zunimmt, und dass in andern Fällen der Einfluss der Temperatur auf die Anziehung viel geringer ist.

Ein Studium dieser Tabelle bestätigt in schlagender Weise die Folgerung aus der Richardschen Hypothese der kompressibeln Atome, dass eine Zunahme der Anziehung (oder Affinität) mit der Temperatur bestrebt sein muss, eine Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten zu bewirken und, in extremen Fällen, selbst einen negativen Ausdehnungskoeffizienten hervorzubringen. In allen drei Fällen besteht, nach der vorgeschlagenen Hypothese, eine Neigung zur Ausdehnung infolge einer Zunahme des intramolekularen Raumes und einer Abnahme der Kohäsion. Im Falle des Silberjodides bewirkt die Zunahme der gegenseitigen Anziehung von Silber und Jod nach dieser Hypothese eine Zusammenziehung, die ausreichend ist, um die beiden andern Einflüsse zu überwiegen.

Die Tatsache, dass der Ausdehnungskoeffizient von Silberbromid nicht zwischen denjenigen des Chlorides und Jodides liegt, zeigt, mit wie grosser Vorsicht die Schlüsse aus diesen Daten gezogen werden müssen. Indessen ist dieser unerwartet grosse Wert des Ausdehnungskoeffizienten von Bromsilber nicht unerklärlich. Wir können aus der geringern Oberflächenspannung[1]), der grössern Flüchtigkeit[2]) und der grössern Kompressibilität[3]) schliessen, dass die Kohäsion des Silberbromides geringer ist, als diejenige des Silberchlorides. Es ist daher zu erwarten, dass Änderungen in der Heftigkeit der Molekularschwingungen und in der

[1]) Quincke, Pogg. Ann. **138**, 141 (1869).

[2]) Baxter, Zeitschr. f. anorg. Chemie **46**, 46 (1905).

[3]) T. W. Richards und Grinnell Jones, siehe vorhergehende Abhandlung.

Oberflächenspannung beim Silberbromid einen grössern Einfluss auf das Volumen ausüben werden, als beim Silberchlorid. Die Tatsache, dass trotz dieser Einflüsse die Ausdehnungskoeffizienten sehr nahe gleich sind, deuten darauf hin, dass beim Chlorid irgend eine andere, sich beim Bromid nicht geltend machende Ursache der Ausdehnung vorliegt, nämlich die Abnahme der Affinität mit steigender Temperatur.

Fizeau fand, dass ein hexagonaler Kristall von Jodsilber einen negativen linearen Ausdehnungskoeffizienten in der Richtung der Hauptachse und einen viel kleinern positiven Koeffizienten in zur Hauptachse senkrechter Richtung besitzt. Diese Tatsachen lassen sich auf einfache Weise mit Hilfe der Hypothesen der kompressibeln Atome erklären. Wenn wir annehmen, dass die Atome in den Kristallen so angeordnet sind, dass die Affinität in einer zur Hauptachse parallelen Richtung wirkt, so wird eine Zunahme der Affinität mit steigender Temperatur bestrebt sein, in dieser Richtung eine Zusammenziehung hervorzubringen, welche von einer geringen Ausbauchung in der zur Kompressionsrichtung senkrechten Direktion begleitet sein wird. Diese Erklärung der Tatsachen erscheint mir einleuchtender als die Forderung einer durchgreifenden Änderung der Kristallform und molekularen Anordnung, da solche Änderungen nicht reversibel in einem weiten Temperaturbereich verlaufen.

Natürlich kann nicht behauptet werden, dass ein einziger Fall genügt, um eine Beziehung zwischen dem Temperaturkoeffizienten der freien Energie und dem Ausdehnungskoeffizienten zu beweisen. Ich habe bisher noch keinen andern Fall gefunden, für welchen die Daten ausreichen würden, um eine quantitative Prüfung der Beziehung zu ermöglichen. Etwas qualitatives Material, das für die Hypothese spricht, mag hier hinzugefügt werden. Die deutlichsten Beispiele von Stoffen mit einem verhältnismässig niedrigen Ausdehnungskoeffizienten sind amorpher Quarz, Diamant, Kupferoxyd, Glas, Porzellan, Platin und Silicium. Obgleich es nicht möglich ist, den Temperaturkoeffizienten der freien Energie dieser Substanzen zu berechnen, so können wir aus ihrer verhältnismässigen Beständigkeit bei hohen Temperaturen schliessen, dass die Affinität mit der Temperatur nicht so rasch abnimmt wie gewöhnlich. Der Ausdehnungskoeffizient von Arsenik ist ganz klein. Obgleich Arsenik bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen flüchtig ist, befinden sich im Arsenikdampf vier Atome in jedem Molekül, während die Moleküle der meisten Metalle im Dampfzustand einatomig sind. Arsenik ist daher wahrscheinlich keine wirkliche Ausnahme gegenüber den Forderungen der Hypothese, da nicht die Affinität durch eine Temperatursteigerung überwunden wird, sondern nur die Kohäsion.

Der negative Ausdehnungskoeffizient von Wasser zwischen 0 und 4° beruht zweifellos auf einem fortschreitenden Übergang associierter in einfache Moleküle[1]). Der Fall des Wismuts liegt wahrscheinlich sehr ähnlich. Den negativen Ausdehnungskoeffizienten und die andern anomalen Eigenschaften von Nickelstahl betrachtet Guillaume[2]) als auf einer reversibeln Änderung des Zustandes des Eisens beruhend.

Umgekehrt sind die festen Stoffe mit den grössten Ausdehnungskoeffizienten gewisse hydratisierte Salze $CaCl_2 . 6H_2O$, $MgCl_2 . 6H_2O$, $Na_2CO_3 . 10H_2O$, $H_2C_2O_4 . 2H_2O$, gelber Phosphor, Ammoniumchlorid, und eine grosse Anzahl organischer Verbindungen, Harnstoff, Naphthalin, Gummi usw. Diese Stoffe sind bei wenig erhöhten Temperaturen unbeständig, wie es die vorgeschlagene Hypothese fordert. Der grosse Ausdehnungskoeffizient von Phosphor beruht wahrscheinlich auf seiner geringen Kohäsion.

Zusammenfassung.

Aus der Richardschen Hypothese kompressibler Atome wird gefolgert, dass Volumenänderungen der Stoffe mit steigender Temperatur aus drei Komponenten zusammengesetzt sein müssen: 1. einer Zunahme des „intramolekularen“ Raumes (oder wenigstens des Raumes zwischen den Zentren der Moleküle) wegen der erhöhten Heftigkeit der Molekularschwingungen, 2. einer Volumenzunahme der Moleküle infolge einer Abnahme der Kohäsion, 3. einer Volumenänderung der Moleküle infolge einer Änderung der gegenseitigen chemischen Anziehung der Atome.

Es wird gezeigt, dass die Affinität von Silber und Jod mit steigender Temperatur zunimmt, ein Umstand, welcher, nach der vorgeschlagenen Hypothese, eine Volumenabnahme herbeizuführen bestrebt sein sollte. Tatsächlich zieht sich Jodsilber beim Erhitzen zusammen.

Es wird darauf hingewiesen, dass im allgemeinen Stoffe mit einem niedrigen Ausdehnungskoeffizienten bei hohen Temperaturen beständig sind, und umgekehrt Stoffe mit hohem Ausdehnungkoeffizienten geringe Beständigkeit besitzen.

Es wird weiteres Material beigebracht, das zugunsten von Richards' interessanter und fruchtbarer Hypothese kompressibler Atome spricht.

---

[1]) Richards, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 29 (1904), gibt eine Erklärung dieser Erscheinung auf Grund der Hypothese der kompressibeln Atome.

[2]) Compt. rend. **136**, 1638 (1903).

The University of Illinois, Urbana, Ill., U. S. A.

Zur Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen. II.

Von

F. Dolezalek.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 9. 09.)

An Hand der exakten Tensionsmessungen binärer Gemische von v. Zawidzki konnte ich vor kurzem[1]) zeigen, dass für Lösungen beliebigen Gehaltes das einfache Gesetz:

$$p = p_0 \frac{z}{N} \tag{1}$$

gültig ist, worin p den Partialdruck, z die Anzahl der betrachteten Moleküle, N die Gesamtzahl der die Mischung bildenden Moleküle und p_0 die Tension der verflüssigten reinen Molekülart bedeutet. Dieser Nachweis hat bald darauf durch W. Bein[2]) eine ausserordentliche Verschärfung erfahren. Bein zeigte durch sorgfältige Rechnungen, dass eine völlige Übereinstimmung der Messungen mit dem obigen einfachen Gesetz erreicht wird, falls man berücksichtigt, dass auch im Gasraum die gleichen Vorgänge (Bildung von Doppelmolen und Verbindung) sich abspielen wie in der flüssigen Mischung, wenn auch in sehr geringem Betrage.

Ferner hat vor kurzem H. G. Möller[3]) die Berechnungen auf Gemische von zwei associierten Flüssigkeiten ausgedehnt und den wichtigen Nachweis geliefert, dass die so berechnete Associationskonstante K einer polymerisierten Flüssigkeit für alle Mischungen denselben Wert beibehält, unabhängig von der Natur des zweiten Bestandteiles des Gemenges. Das obige Gesetz ist hiermit an vier Paaren associierter Flüssigkeiten geprüft und bestätigt worden. Es war daher notwendig, auch die Gültigkeit des Gesetzes im Falle der gegenseitigen Bindung, wofür bisher nur die Prüfung an dem Chloroform—Acetongemisch[4])

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 257 (1908).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 226 (1909).

[4]) Loc. cit. S. 734.

vorliegt, noch durch ein weiteres Beispiel zu erhärten. Zu diesem Zwecke gebe ich nachstehend die Berechnung des Gemisches Äthyläther—Chloroform, welches von Guthrie[1]) eingehend untersucht wurde. Dass Äthyläther zur molekularen Anlagerung an gelöste Stoffe neigt, geht schon aus der Verbindung von Äther mit mehrern Metallchloriden in Form von „Kristalläther" hervor. Die Anlagerung des Äthers an Chloroform ist daher durchaus nicht überraschend. Die Behandlung dieses Gemenges soll gleichzeitig die Möglichkeit der Zerlegung der Totaldruckkurve mittels obigen Gesetzes in die beiden Partialdruckkurven illustrieren.

I. Gemisch Äther—Chloroform, Zerlegung der gemessenen Totaltension in die Partialtensionen.

Die Berechnung der von Guthrie gemessenen Totaltensionen zeigt sofort die völlige Analogie mit dem Gemisch Chloroform—Aceton. Der Äther verbindet sich mit Chloroform im einfachen molekularen Verhältnis. Beim Vermischen von Äther mit Chloroform tritt also die Reaktion ein.

Chloroform + Äther = Chloroformäther.

Nehmen wir an, dass die Mischung hergestellt sei durch Vermengen von 1 g-Mol Äthyläther mit ν g-Molen Chloroform, und dass nach Verlauf obiger Reaktion im Gemenge vorhanden seien z_a-Mole unverbundenen Äthers, z_c-Mole unverbundenes Chloroform und z_{ac}-Moleküle der Verbindung Äther—Chloroform. Bezeichnen wir ferner mit P den Totaldruck, mit p den Ätherteildruck, mit π den Chloroformteildruck über dem Gemenge, ferner mit p_0, bzw. π_0 den Druck des reinen Äthers, bzw. Chloroforms, wobei wir die bei tiefen Temperaturen zwar vorhandene, aber sehr geringfügige Association des Chloroforms vernachlässigen, so ergeben sich aus dem obigen Dampfdruckgesetz und dem Massenwirkungsgesetz analog dem Chloroform—Acetongemisch (loc. cit.) folgende Beziehungen:

$$z_a + z_c = 1, \tag{2}$$

$$z_c + z_{ac} = \nu, \tag{3}$$

$$p = p_0 \frac{z_a}{z_a + z_c + z_{ac}}, \tag{4}$$

$$\pi = \pi_0 \frac{z_c}{z_a + z_c + z_{ac}}, \tag{5}$$

(4) und (5): Dampfdruckgesetz

[1]) Phil. Mag. [5] 18, 495 (1884).

$$P = p + \pi = \frac{p_0 z_a + \pi_0 z_c}{z_a + z_c + z_{ac}}, \qquad (6)$$

$$K = \frac{z_{ac}(z_a + z_c + z_{ac})}{z_a \cdot z_c} \quad \text{Massenwirkungsgesetz.} \qquad (7)$$

Für dieses Gemisch liegen nur Totaldruckmessungen von Guthrie vor; dieselben genügen völlig, da die vier Gleichungen (2), (3), (6), (7) nur vier Unbekannte enthalten. Die Auflösung dieser Gleichungen ergibt für die Verbindungskonstante, wenn man an Stelle des Konzentrationsverhältnisses v die Molenbrüche an Chloroform (q_c) und Äther (q_a) einführt.

$$K = \frac{[\pi_0 \cdot q_c + p_0 \cdot q_a - P][\pi_0 q_a + p_0 q_c]}{[P \cdot q_c + \pi_0(2q_a - 1)][P \cdot q_a + p_0(2q_c - 1)]}.$$

Die Messung der Totaltension der Mischungen geschah mittels der Barometermethode, die bekanntlich bei Mischungen nur ziemlich rohe Werte ergibt. Für den Nachweis der Gültigkeit des Dampfdruckgesetzes reichen jedoch auch diese Messungen aus, da die Abweichungen vom geradlinigen Verlauf sehr bedeutend ist. Für eine Temperatur von 19° erhält man so mittels obiger Gleichung: $K = 1{\cdot}7$. Die Verbindungskonstante ist also etwas grösser als bei dem Chloroform—Acetongemisch, was aber wohl vornehmlich der tiefern Temperatur zuzuschreiben ist.

Die Auflösung der Gleichungen nach P ergibt:

$$P = p_0\left[\sqrt{\frac{1}{K} + \frac{\alpha^2}{4}} - \frac{\alpha}{2}\right] + \pi_0\left[\sqrt{\frac{1}{K} + \frac{\alpha'^2}{4}} - \frac{\alpha'}{2}\right],$$

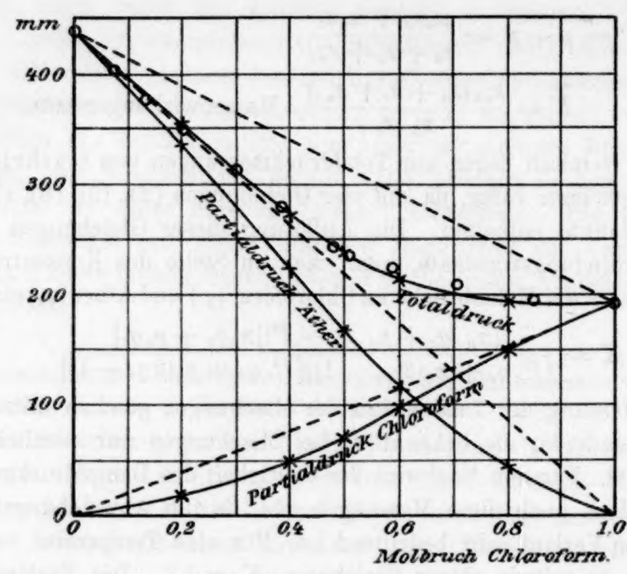
wenn zur Abkürzung gesetzt wird:

$$\alpha = \frac{1}{q_a}\left(\frac{1}{K} + 1 - 2q_a\right),$$

$$\alpha' = \frac{1}{q_c}\left(\frac{1}{K} + 1 - 2q_c\right).$$

Die beiden Summanden in der Gleichung für P stellen natürlich die Teildrucke von Äther und Chloroform dar. Man erhält somit alle drei Kurven. In nachstehender Fig. 1 sind die mittels dieser Gleichung berechneten Werte durch Kreuze, die gemessenen Werte durch kleine Kreise dargestellt.

Man erkennt sofort die völlige Analogie mit den Kurven des Aceton—Chloroformgemisches der Abhandlung 1. Die Abweichung der Partialdruckwerte von den idealen Geraden betragen teilweise 50%, trotzdem gehorchen auch diese Werte dem einfachen Dampfdruckgesetz (Gleichung 1). Die geringe Abweichung der gemessenen Werte von der berechneten Kurve scheint von einer minimalen gegenseitigen Bin-



Methyläther-Chloroform. 19°.

Fig. 1.

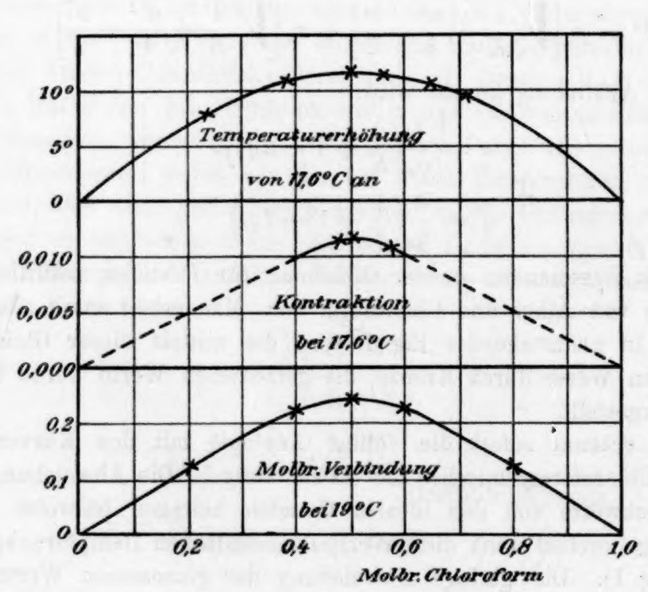


Fig. 2.

dung im Gasraum herzurühren. Eine solche ist auch zu erwarten, da dem Chloroform—Äther ein gewisser, wenn auch kleiner Dampfdruck zukommen wird. Sicheres lässt sich jedoch erst sagen, wenn eine begonnene Untersuchung der Dichte von gemischten Äther—Chloroformdämpfen abgeschlossen ist. Ich nehme daher auch zunächst von einem tabellarischen Vergleich der Zahlenwerte Abstand.

Die Gleichungen (2) bis (7) ermöglichen auch, wie früher gezeigt, die einzelnen Bestandteile des Gemenges quantitativ anzugeben.

Für die Konzentration der Verbindung ergibt sich:

$$z_{ac} = \frac{1}{2q_a}\left[1 - \sqrt{1 - 4q_c \cdot q_a \frac{K}{K+1}}\right].$$

Fig. 2 gibt den so berechneten Gehalt des Gemisches an Äther—Chloroform wieder, und zwar in Molbruch $\left(\frac{z_{ac}}{z_a + z_c + z_{ac}}\right)$ ausgedrückt.

Ein molekulares Gemenge von Chloroform und Äther enthält natürlich die grösste Menge der Verbindung, nämlich 24 Mol-%. Von Guthrie ist auch die Temperaturerhöhung beim Mischen von Chloroform und Äther gemessen worden. Seine auf die hier gewählte Konzentrationsbezeichnung umgerechneten Werte sind gleichfalls in Fig. 2 dargestellt, und zwar bedeuten die angegebenen Gradzahlen den bei Herstellung der Mischung beobachteten Temperaturanstieg von der Anfangstemperatur 17·6°. Die Temperaturerhöhungen sind sehr beträchtlich; bei einem molekularen Gemenge beträgt dieselbe 11·7°. Die Kurve erreicht zugleich mit der Konzentrationskurve der Verbindung beim molekularen Mischungsverhältnis das Maximum. Das Maximum dieser Kurve ist jedoch wesentlich flacher als dasjenige der Verbindungskurve. Dies rührt daher, dass in der Nähe des Molbruches 0·5 die spezifische Wärme durch die grosse Menge Verbindung, welche sich im Dissociationszustand befindet, sehr vergrössert wird, weil die zugeführte Wärme teilweise zur Spaltung der Verbindung verbraucht wird.

Diese Messungen bestätigen also aufs beste die theoretischen Annahmen über die Konstitution des Gemenges. Eine völlig genaue Parallelität der beiden Kurven wäre natürlich zu erwarten, wenn man nicht die Temperaturerhöhungen, sondern die entwickelten Wärmemengen auftragen würde, was aber wegen Unkenntnis der spezifischen Wärme der Mischungen nicht möglich ist.

Guthrie hat ferner auch einige Versuche über die Kontraktion bei der Vermischung von Äther und Chloroform angestellt. Die Werte enthält die dritte Kurve der Fig. 2.

Die physikalischen Eigenschaften der Äther—Chloroformmischungen bestätigen also in dreifacher Beziehung die Forderungen des Dampfdruckgesetzes.

II. Gemische verflüssigter Gase.

Die bisherigen Prüfungen des Dampfdruckgesetzes bezogen sich ausschliesslich auf Gemische von flüssigen Kohlenwasserstoffen und deren Halogensubstitutionsprodukte. Es war daher notwendig, diese Prüfung auch auszudehnen auf Flüssigkeiten von ganz andern chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die Möglichkeit hierzu bietet eine von K. H. Inglis[1]) mit seltener Präzision ausgeführte Untersuchung über die Partialdrucke der Mischungen von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff, auf welche mich der Autor freundlichst aufmerksam machte, ferner in beschränkterem Masse eine Untersuchung über die Totaltensionen von Gemischen aus flüssiger Kohlensäure und flüssigem Schwefeldioxyd von A. Blümcke[2]).

a. Gemische von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff.

Die Messungen geschahen in der Weise, dass die dem Gemisch entströmenden Gase mittels einer kleinen Sprengelpumpe längere Zeit immer wieder durch das Gemisch hindurchgeleitet wurden, bis die Zusammensetzung des Gases sich nicht mehr änderte. Gleichzeitig wurde der Totaldruck gemessen. Dem Gasgemisch wurde hierauf durch Phosphor der Sauerstoff entzogen und aus der Menge des restierenden Stickstoffes und Totaldruck die einzelnen Partialdrucke mittels des Daltonschen Gesetzes berechnet. Die Konstanz der Temperatur erzielte Inglis durch ein Bad aus flüssiger Luft, deren Dämpfe durch eine Luftpumpe so schnell abgesaugt wurden, dass ein eingetauchtes, mit flüssigem reinen Sauerstoff gefülltes Kölbchen dauernd den Druck von 100, bzw. 200 mm (74·7, bzw. 79·07° ab) aufwies. Die erhaltenen Zahlen beweisen, dass es Inglis gelungen ist, die Partialdrucke bei der tiefen Temperatur mit einer Genauigkeit von mindestens 2 mm zu bestimmen.

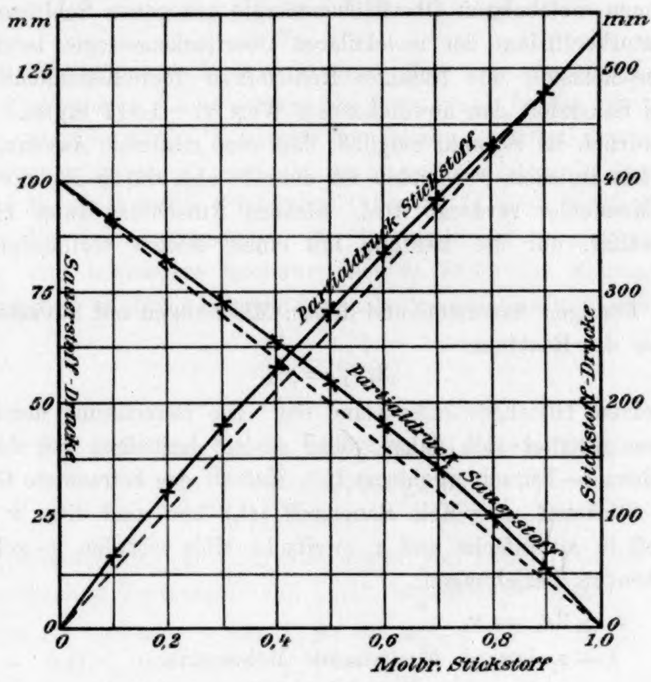
Beachtet man, dass ein Fehler im Dampfdruck von 2 mm schon durch eine Temperaturschwankung von nur 0·08° hervorgerufen wird, so erkennt man, mit welch grosser Präzision die Messungen ausgeführt wurden. In Tabelle 1 und Fig. 3 gebe ich die auf ganze Millimeter abgerundeten und auf gleiche Abstände interpolierten Werte.

Die Sauerstoffdrucke sind in Fig. 3 in vierfach grösserem Massstab aufgetragen als die Stickstoffdrucke.

[1]) Proc. Phys. Soc. **20**, 640 (1906).

[2]) Wied. Ann. **34**, 10 (1888).

Der nach oben konvexe Verlauf der Tensionen beweist, dass mindestens eine von beiden Flüssigkeiten merklich associiert ist. Es entsteht nun die Frage, ob die Association dem flüssigen Sauerstoff zukommt. Am besten würde man die Entscheidung dieser Frage natürlich durch Aufnahme der Tensionskurven der beiden Komponenten mit einer dritten Flüssigkeit (z. B. flüssiges Kohlenoxyd) treffen können. Eine



Flüssiger Sauerstoff und Stickstoff bei — 198·3°.
Fig. 3

für den vorliegenden Zweck genügende Aufklärung erhält man jedoch bereits durch folgende Überlegung. Setzt man zu einer nicht associierten Flüssigkeit eine schwach associierte Flüssigkeit in geringer Menge hinzu, so wird die letztere auch völlig zerfallen sein, und die Tensionskurve der nicht associierten Flüssigkeit daher ein grösseres Stück mit der idealen Geraden zusammenfallen. Fügt man dagegen zu der associierten Flüssigkeit nur wenig der nicht associierten hinzu, so wird entsprechend der eintretenden Verdünnung auch die Dissociation der associierten Flüssigkeit fortschreiten, und die Tensionskurve derselben schon bei geringer Konzentration des Zusatzes von der Geraden nach oben abweichen.

Auf diese Weise erkennt man aus den im grössern Massstab aufgezeichneten Messungen von Inglis, dass der gekrümmte Verlauf der Tensionskurven jedenfalls zum weitaus grössten Betrage einer Association des flüssigen Sauerstoffes zuzuschreiben ist, und dass der flüssige Stickstoff gar nicht oder nur verschwindend wenig associiert ist. Dieses Resultat deckt sich mit den von Inglis aus der von Baly und Donnan[1]) gemessenen molekularen Oberflächenenergie gezogenen Schlüssen. Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie beträgt für flüssigen Stickstoff und flüssiges Kohlenoxyd übereinstimmend 2·003, während Sauerstoff den abweichenden Wert von 1·917 ergibt.

Natürlich ist es wohl möglich, dass eine minimale Association des Stickstoffes trotzdem vorhanden ist, dieselbe aber durch die unvermeidlichen Messfehler verdeckt wird. Sichern Aufschluss kann hierüber, wie erwähnt, nur die Messung mit einem dritten verflüssigten Gas geben.

Im flüssigen Sauerstoff und dessen Mischungen mit Stickstoff stellt sich stets die Reaktion:

$$2\,O_2 = O_4$$

bis zu einem Gleichgewichtszustand ein. Die Berechnung der Partialtensionen gestaltet sich daher völlig analog derjenigen bei dem Gemisch Benzol—Tetrachlorkohlenstoff[2]). Enthält das betrachtete Gemisch 1 g-Mol Stickstoff, ν g-Mole Sauerstoff (O_2), und sind diese ν g-Mole Sauerstoff in z_1 einfache und z_2 zweifache Mole zerfallen, so gelten die nachstehenden Beziehungen:

$$z_1 + 2z_2 = \nu, \tag{1}$$

$$1 + z_1 + z_2 = N \quad \text{(gesamte Molenzahl)}, \tag{2}$$

$$K = \frac{z_2 N}{z_1{}^2} \quad \text{(Massenwirkungsgesetz)}, \tag{3}$$

$$p = p_0 \frac{1}{N} \quad \text{(Partialdruck } N_2\text{)} \tag{4}$$

$$\pi = \pi_0 \frac{z_1}{N} \quad \text{(Partialdruck } O_2\text{)} \tag{5}$$

(4) und (5): Dampfdruckgesetz.

Hierin bedeutet p_0, bzw. π_0 die Dampfspannung der reinen flüssigen Monomole von N_2, bzw. O_2. Der Wert p_0 ist identisch mit dem Sättigungsdruck des flüssigen Stickstoffes, da derselbe nicht associiert ist. Der Wert von π_0 ist aber erheblich grösser als der Sättigungsdruck des reinen flüssigen Sauerstoffes, da in dem letztern die Einfach-

[1]) Phil. Mag. **69**, 517 (1900).
[2]) Loc. cit. S. 736.

mole durch Doppelmole verdünnt sind; der Wert von π_0 muss also aus den Gleichungen selber berechnet werden.

Wendet man das Massenwirkungsgesetz und das Dampfdruckgesetz (Gleichung 3 und 5) auf den reinen flüssigen Sauerstoff mit dem bekannten Sättigungsdruck π_0' an, so ergibt sich unmittelbar noch die weitere Beziehung:

$$K = \frac{\pi_0}{\pi_0'} \left(\frac{\pi_0}{\pi_0'} - 1 \right). \tag{6}$$

Der Sättigungsdruck der flüssigen Monomole Sauerstoff ist also durch K gegeben. Es ist mithin für Berechnung beider Partialdruckkurven nur eine einzige Konstante den Messungen selber zu entnehmen. Die Berechnung von K geschieht am zweckmässigsten aus den Partialdrucken des Stickstoffes (Gleichung 1 bis 4), da diese fünffach grösser sind als die Sauerstofftensionen. Mit Rücksicht auf die graphische Darstellung und bequemere Rechnung sei an Stelle des Konzentrationsverhältnisses ν in obigen Formeln der analytische Molenbruch an Stickstoff:

$$q_N = \frac{1}{1 + \nu}$$

eingeführt.

Es ergibt sich dann für die Konstante des Massenwirkungsgesetzes:

$$K = \frac{(p - p_0 \cdot q_N)\, q_N \cdot p_0}{[q_N (2p_0 - p) - p]^2}.$$

Die Berechnung aus den Messungen von Inglis (Tabelle 1) gibt für die absolute Temperatur von 74·7° nachstehende Werte:

$q_N =$	0·1	0·2	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8
$K =$	0·47	0·50	0·47	0·41	0·39	0·40	0·42	0·48

Mittel: $K = 0·44$.

Der Wert von K ist so konstant, als es die Messungsfehler zulassen. Die grösste vorkommende Abweichung vom Mittelwert wird schon durch einen Fehler von nur fünf Promille im Dampfdruck erklärt, welcher, wie oben erwähnt, den Messungen anhaftet und einer Temperaturschwankung während der Messung von nur 0·04° entspricht. Es liegt also hier eine ausgezeichnete Bestätigung des Dampfdruckgesetzes vor.

Zu demselben Schluss gelangt man natürlich auch, wenn man die Partialdrucke berechnet.

Die Auflösung der Gleichungen 1 bis 6 nach p und π ergibt:

$$p = \frac{p_0 \cdot q_N}{2K} \left\{ 4K(1 + q_N) + 1 - \sqrt{4K(1 - q_N^2) + 1} \right\},$$

$$\pi = \pi_0' \frac{(\sqrt{4K+1}+1)}{4K(1+q_N)} \left[\sqrt{4K(1-q_N^2)+1}-1\right].$$

Mittels dieser Gleichungen sind die in nachstehender Tabelle unter „berechnet" aufgeführten Werte erhalten worden. Hierbei wurde $p_0 = 531{\cdot}0$ mm, $\pi_0' = 100{\cdot}0$ mm gesetzt.

Tabelle 1.

Molenbruch Stickstoff	Partialdruck 74·7° abs. mm			
	Stickstoff		Sauerstoff	
q_N	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
0·0	0	0	100	100
0·1	64	64	91	90
0·2	124	123	82	81
0·3	180	179	73	71
0·4	232	233	64	62
0·5	283	284	54	53
0·6	332	333	45	43
0·7	381	382	35	34
0·8	431	431	25	23
0·9	481	480	13	12
1·0	531	531	0	0

Die Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Werten erreichen maximal 2 mm, was einer Temperaturschwankung von nur 0·08° bei der Messung entsprechen würde. Die Erscheinung, dass die berechneten Sauerstoffdrucke durchgehend ein wenig kleiner als die beobachteten sind, rührt vielleicht daher, dass bei den grössern Sauerstoffdrucken auch der Dampfraum eine minimale Menge von Doppelmolen enthält, wie dies kürzlich für Wasserdampf von Bose und Nernst nachgewiesen ist. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass zur Berechnung beider Partialdruckkurven dieselbe Konstante diente, welche oben aus den Stickstoffdrucken abgeleitet wurde. Der Partialdruckkurve des Sauerstoffes ist überhaupt kein Zahlenwert entnommen, dieselbe ist rein theoretisch berechnet.

Es ist also auch der von dem Dampfdruckgesetz geforderte Zusammenhang zwischen beiden Partialdruckkurven streng erfüllt. Diese Beziehung zwischen beiden Partialdrucken lässt sich natürlich aus den Gleichungen 1 bis 6 leicht ableiten, doch soll hierauf in anderm Zusammenhang eingegangen werden.

Von Inglis sind auch Tensionsmessungen bei etwas höherer Temperatur (79·07° abs.) ausgeführt. Auch hier zeigt sich das Dampfdruckgesetz aufs beste bestätigt, wie nachstehende Berechnung der Associationskonstanten zeigt.

$q_N =$	0·107	0·197	0·278	0·405	0·510
$p =$	114	206	285	402	495
$K =$	0·28	0·28	0·29	0·27	0·24

Mittel $K = 0{\cdot}27$ bei $79{\cdot}07^0$ absolut.

Der Wert von K ist also auch hier so konstant, als es die Beobachtungsfehler zulassen. Man erkennt ferner, dass der Temperatureinfluss ein sehr grosser ist; eine Temperaturerhöhung von $4{\cdot}37^0$ genügt schon, um die Associationskonstante von 0·44 auf 0·27 zu erniedrigen. Dieser grosse Temperatureinfluss steht mit unserer Annahme einer Dissociation loser Molekülverbindungen in bestem Einklang. In der Nähe von 86^0 absolut wird K zu Null.

Die Association des Sauerstoffes verschwindet also noch weit unterhalb der kritischen Temperatur (155^0 abs.) vollständig. Oberhalb einer absoluten Temperatur von 86^0 müssen Gemische von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff einen völlig geradlinigen Tensionsverlauf zeigen.

Es folgt ferner hieraus, dass oberhalb 86^0 abs. die flüssigen Gase beim Vermischen keine Wärmetönung zeigen, während unterhalb dieser Temperatur eine Abkühlung beim Vermischen eintreten muss. Schliesslich ist hieraus noch zu entnehmen, dass gasförmiger Sauerstoff oberhalb dieser Temperaturgrenze keine Doppelmole bilden kann. Die bekannten, auf einen Dissociationsvorgang hindeutenden Abweichungen des Sauerstoffgases bei Zimmertemperatur vom normalen Verhalten könnten daher, wenn sie überhaupt reell sind, nicht durch Spaltung von Doppelmolen gedeutet werden.

Die obigen Gleichungen 1 bis 6 ermöglichen natürlich auch, die molekulare Konstitution von Gemischen der verflüssigten Gase genau anzugeben.

Man erhält sofort für die Zahl der Mole O_2, die pro Mole Stickstoff in dem Gemisch enthalten sind:

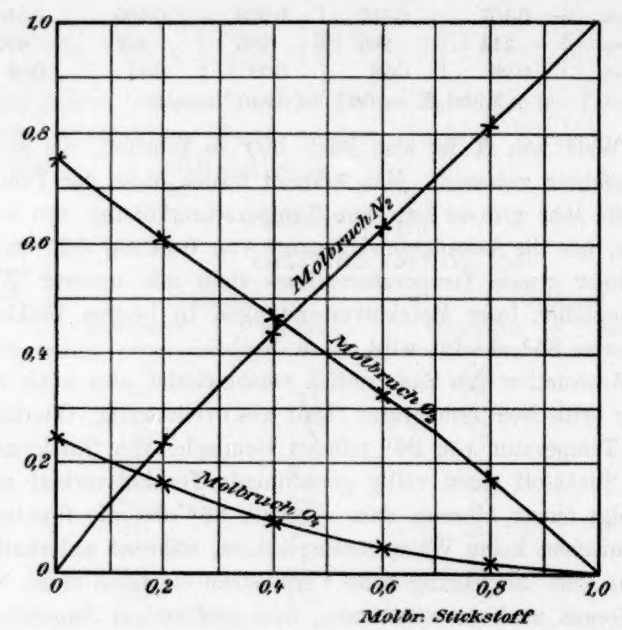
$$z_1 = \frac{\sqrt{(1 - q_N^2)(4K + 1) + q_N^2} - q_N}{q_N(4K + 1)}$$

und für die Zahl der Mole O_4:

$$z_2 = {}^1/_2 \left[\frac{1 - q_N}{q_N} - z_1\right].$$

Dividiert man die so berechneten Werte durch die Gesamtzahl der vorhandenen Mole $(1 + z_1 + z_2)$, so erhält man die in Fig. 4 dargestellten Molenbrüche der einzelnen Bestandteile des Gemisches.

Man ersieht hieraus, dass bei einem Gehalt des Gemisches von 10 Mol-$^0/_0$ an Sauerstoff ($q_N = 0{\cdot}9$) pro 14 Mole O_2 erst ein Mol O_4



Molekulare Konstitution von Gemischen aus flüssigem Sauerstoff und Stickstoff bei — 198·3°.

Fig. 4.

kommt. Ein molekulares Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff enthält dagegen schon pro 7 Mole O_2 ein Mol O_4. Für den reinen Sauerstoff vereinfachen sich die obigen Gleichungen zu:

$$\frac{z_2}{z_1} = \frac{1}{2}\left(\sqrt{4K+1} - 1\right).$$

Der reine flüssige Sauerstoff enthält hiernach auf 3·03 Mole O_2 ein Mol O_4, ist also zu etwa 20% associiert. Das Molekulargewicht des flüssigen Sauerstoffes beträgt demnach bei 74·7° absolut:

$$M = 32\,\frac{(3{\cdot}03 + 2)}{4{\cdot}03} = 40,$$

ist also 1·25-fach grösser als das Formelgewicht ($O_2 = 32$).

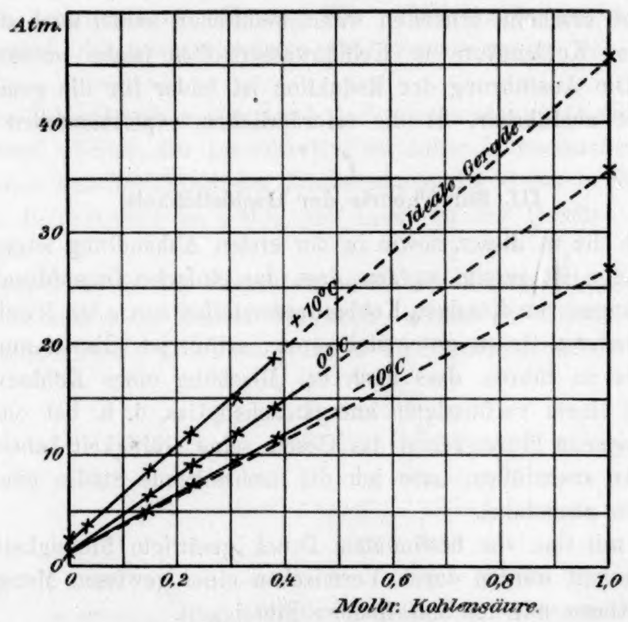
Für die absolute Temperatur von 79·07° berechnet sich in gleicher Weise ($K = 0{\cdot}27$) ein Gehalt von 1 Mol O_4 auf 4·53 Einfachmole, woraus das Molekulargewicht zu 1·18 . 32 = 37·8 folgt. Oberhalb 86° abs. haben natürlich gasförmiger und flüssiger Sauerstoff das gleiche Molekulargewicht (32). Das Dampfdruckgesetz auf den reinen Sauerstoff angewandt, ergibt ferner bei 74·7° absolut:

$$\pi_0' = \pi_0 \frac{3 \cdot 03}{1 + 3 \cdot 03}; \quad \pi_0 = 1 \cdot 33 \,.\, \pi_0',$$

d. h. der Sättigungsdruck der reinen flüssigen Monomole Sauerstoff ist 1·33-fach grösser als der gemessene Sättigungsdruck des flüssigen Sauerstoffes.

b. Gemische von flüssiger Kohlensäure und Schwefeldioxyd.

Die Totaldrucke einiger Gemische von flüssiger Kohlensäure und Schwefeldioxyd sind bei verschiedenen Temperaturen von Ad. Blümcke (loc. cit.) gemessen worden. Die Messungen sind jedoch, dem beabsichtigten Zweck entsprechend, mit bedeutend geringerer Genauigkeit ausgeführt. Die besten Werte sind bei 0° erhalten worden, da hier die Temperaturkonstanz durch Eis gesichert war. Die über 0° liegenden Temperaturen wurden durch ein geheiztes Wasserbad hergestellt; die



Kohlensäure und Schwefeldioxyd.

Fig. 5.

unter 0° liegenden durch Mischungen von Eis und Kochsalz. Geringe Temperaturschwankungen waren in den beiden letzten Fällen wohl kaum zu vermeiden.

Die gestrichelten Geraden stellen die Verbindungslinie zwischen

dem Druck des reinen Schwefeldioxydes und der reinen Kohlensäure bei der betreffenden Temperatur (die ideale Gerade) dar. Zur Konstruktion derselben habe ich für die flüssige Kohlensäure, die von Regnault erhaltenen Sättigungsdrucke benutzt, da die Messungen von Blümcke mit den Regnaultschen Werten übereinstimmen.

Unterhalb 0° liegen die Tensionen ein wenig oberhalb der idealen Geraden, es scheint also Association mindestens einer der beiden Komponenten vorzuliegen. Bei 0° und den höhern Temperaturen liegen die Werte auf der idealen Geraden, soweit es die Genauigkeit der Messungen zu prüfen erlaubt. Oberhalb 0° scheinen also flüssige Kohlensäure und Schwefeldioxyd nicht mehr associiert zu sein. Die vorstehenden Schlüsse sind jedoch, was ich ausdrücklich hervorheben möchte, noch ganz unsicher, da noch nicht feststeht, ob in das Dampfdruckgesetz bei so hohen Gasdrucken die gemessenen Drucke oder die nach van der Waals auf den idealen Zustand reduzierten Werte einzusetzen sind. Das letztere erscheint erheblich wahrscheinlicher, zumal auch die Löslichkeit der Kohlensäure in Kohlenwasserstoffen (siehe unten) dafür spricht. Die Ausführung der Reduktion ist leider für die gemischten Gase nicht ausführbar, da die erforderlichen experimentellen Daten fehlen.

III. Zur Theorie der Gaslöslichkeit.

Durch die in dieser, sowie in der ersten Abhandlung angestellten Berechnungen ist gezeigt worden, dass das einfache Dampfdruckgesetz bei Mischungen von flüssigen Kohlenwasserstoffen sowie bei Mischungen von verflüssigten Gasen unter sich streng erfüllt ist. Es ist nun noch der Beweis zu führen, dass auch bei Mischung eines Kohlenwasserstoffes mit einem verflüssigten anorganischen Gas, d. h. bei chemisch ganz heterogenen Flüssigkeiten das Gesetz seine Gültigkeit behält. Um diese Lücke auszufüllen, habe ich die nachstehende Studie über Gaslöslichkeiten ausgeführt.

Eine mit Gas von bestimmtem Druck gesättigte Flüssigkeit kann auch hergestellt werden durch Vermischen einer gewissen Menge verflüssigten Gases mit der betreffenden Flüssigkeit.

Die Gaslösung lässt sich folglich auch auffassen als hochkonzentrierte Lösung der Flüssigkeit in verflüssigtem Gas.

Das Dampfspannungsgesetz auf dieses Gemisch angewandt, ergibt für den Partialdruck p des Gases die Beziehung:

$$p = p_0 \cdot q \tag{1}$$

worin q den Molbruch an gelöstem Gas und p_0 die Dampfspannung

der verflüssigten, reinen Monomole des Gases bedeutet[1]). Ist das Gas im flüssigen Zustand nicht associiert, so ist p_0 identisch mit dem Sättigungsdruck des verflüssigten Gases bei der betreffenden Temperatur. Für den Fall, dass das verflüssigte Gas auch Bimole enthält (z. B. Sauerstoff), ist p_0 grösser als die Dampfspannung (vgl. S. 203), besitzt aber für jede Temperatur ebenfalls einen wohldefinierten, von der Lösungsflüssigkeit ganz unabhängigen Wert. Gleichung 1 liefert daher für die Gaslösungen das nachstehende, überraschend einfache Resultat. Löst man dasselbe Gas bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in verschiedenen Flüssigkeiten, mit denen es sich chemisch nicht verbindet, so haben p und p_0 überall denselben Wert, folglich auch q, d. h. die durch den wahren Molbruch ausgedrückte Löslichkeit eines Gases hat für alle chemisch indifferenten Flüssigkeiten dieselbe Grösse. In der Tat vermag, wie in nachstehendem gezeigt werden soll, dieses einfache Gesetz die Beobachtungsresultate quantitativ zu erklären. Wir wollen uns zu diesem Nachweis vornehmlich der ausgezeichneten Präzisionsmessungen von G. Just[2]) bedienen.

Die Zahlenangaben von Just sind sogenannte „Ostwaldsche Löslichkeiten". Unter der Löslichkeit l ist daher in nachstehendem stets verstanden das Verhältnis der Konzentration des Gases in der Flüssigkeit (z. B. gemessen in g-Mol. pro Liter) zu der gleichen Grösse im Gasraum.

Bezeichnet M das Molekulargewicht der Flüssigkeit, d die Dichte derselben und n die Anzahl Grammole, welche ein Liter Gas enthält, so bestehen mithin zwischen q und l die Beziehungen:

$$l = \frac{q}{1-q} \, \frac{1000\, d}{nM} \tag{2}$$

$$q = \frac{l}{\frac{1000\, d}{nM} + l} \tag{3}$$

$$n = \frac{p}{0{\cdot}0821\, T} \text{ (Gasgesetz) } (p \text{ in Atm. gemessen}).$$

---

[1]) Wir beschränken uns hier auf den fast stets zutreffenden Fall, dass das Gas nur Monomole enthält. Für Gase, welche auch Bimole enthalten, wie z. B. NO_2, lassen sich natürlich auch sehr leicht die Beziehungen ableiten.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 342 (1901).

a) Absolute Berechnung von Löslichkeiten.

Gleichung 1 liefert sofort für den Molenbruch eines unter dem Druck p in irgend einer chemisch nicht einwirkenden Flüssigkeit gelösten Gases die Beziehung:

$$q = \frac{p}{p_0}.$$

Sättigt man die Flüssigkeit z. B. mit Gas von Atmosphärendruck, so ist der Molenbruch gleich dem reziproken Wert des Sättigungsdruckes der verflüssigten Monomole des Gases. Für nicht associierte Flüssigkeiten kann dann mittels *Gl.* 2 auch die Gaslöslichkeit berechnet werden.

Das einzige Gas, welches unterhalb der kritischen Temperatur eingehend untersucht wurde, ist die Kohlensäure. Nach obigen Darlegungen scheint die flüssige Kohlensäure oberhalb 0^0 nicht associiert zu sein. Der Sättigungsdruck der flüssigen Kohlensäure ist also wahrscheinlich identisch mit dem Wert p_0. Versucht man nun, aus den gemessenen Tensionen der flüssigen Kohlensäure die Löslichkeiten in den nicht associierten Flüssigkeiten zu berechnen, so erhält man etwas zu grosse Werte. Die Annahme einer chemischen Bindung der Kohlensäure durch die Flüssigkeit würde die theoretischen Werte noch mehr vergrössern. Die zu hohen theoretischen Werte können nur durch zwei Annahmen erklärt werden. Bei merklicher Association der flüssigen Kohlensäure würde der Sättigungsdruck derselben geringer sein, als derjenige der verflüssigten Monomole CO_2, also die Löslichkeit sich zu gross ergeben. Erheblich wahrscheinlicher ist jedoch die Annahme, dass bei so hohen Gasdrucken in das Grundgesetz nicht mehr der direkt gemessene Druck einzusetzen ist, sondern der auf den idealen Zustand reduzierte Druck. An Stelle von p_0 wäre dann einzusetzen der reduzierte Wert:

$$p_r = p_0 + \frac{a}{V^2}$$

Der Zahlenwert der van der Waalsschen Konstante variiert von 0·0072 bis 0·0068, wenn man die kritischen Werte der verschiedenen Beobachter zu der Berechnung desselben benutzt[1]). Als Mittelwert ergibt sich für Kohlensäure $a = 0{\cdot}0070$.

Mit Hilfe dieses Wertes sind die Kohlensäurelöslichkeiten für die in Tabelle 2 enthaltenen Flüssigkeiten berechnet.

Von Benzol ist sicher nachgewiesen, dass es bei den in Frage kommenden Temperaturen nicht associiert ist[2]). Ferner zeigen

---

[1]) Vgl. Tabellen von Landolt-Börnstein-Meyerhoffer S. 188.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 730 und 760 (1908). W. Bein, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 261 und 262 (1908).

Mischungen von Benzol mit Chlorbenzol und Brombenzol einen geradlinigen Tensionsverlauf[1]), die letztern Flüssigkeiten sind also gleichfalls nicht associiert. Chloroform ist bei tiefern Temperaturen ein wenig associiert.

Tabelle 2.

	M	d	Löslichkeit von CO_2 20° berechnet	gefunden
Benzol	78	0·880	2·3	2·54
Chlorbenzol	112·5	1·107	2·0	2·42
Brombenzol	157	1·491	1·9	1·96
Chloroform	119·4	1·490	2·5	3·68

Nach den Messungen von Villard und Amagat beträgt bei 20° der Sättigungsdruck der flüssigen Kohlensäure 56·3 Atmosphären, so dass der reduzierte Druck:

$$p_r = 120 \text{ Atm. ist.}$$

Es ist also:

$$q = \frac{1}{120} = 0{\cdot}00835.$$

Gleichung 2 gibt schliesslich die in obiger Tabelle wiedergegebenen Löslichkeiten. Die Unsicherheit des Wertes von a macht die Berechnung sehr fehlerhaft. Immerhin zeigt obige Tabelle, dass es möglich ist, Gaslöslichkeiten lediglich aus der Tension des verflüssigten Gases dem absoluten Werte nach zu berechnen. Bei Chloroform zeigt sich deutlich eine geringe chemische Einwirkung, ähnlich wie bei Mischungen von Chloroform mit Aceton oder Äther (vgl. S. 192).

b. Relative Berechnung von Löslichkeiten.

Bei der Mehrzahl der untersuchten chemisch indifferenten Gase, wie z. B. Stickstoff und Kohlenoxyd, liegt die kritische Temperatur weit unter der Beobachtungstemperatur. In der Gleichung:

$$q = \frac{p}{p_0}$$

kann p_0 nicht mehr aus Tensionsmessungen abgeleitet werden. Die Grösse p_0 bedeutet jetzt vielmehr denjenigen (reduzierten) Druck, welchen das flüssige Gas aufweist, wenn man die Dampfspannungskurve über den kritischen Punkt hinaus bis zur Beobachtungstemperatur extrapoliert. Die Grösse p_0 hat nur noch einen theoretischen Sinn, besitzt aber jedenfalls bei gegebener Temperatur einen ganz bestimmten,

[1]) Kuenen, Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen, Leipzig 1906, S. 133.

von der Lösungsflüssigkeit völlig unabhängigen Zahlenwert. Der Molbruch einer Stickstoff-Benzollösung von 1 Atm. Partialdruck beträgt nach den Messungen von Just bei 20° 0·000426 (berechnet mittels *Gl.* 3).

Dem reduzierten Sättigungsdruck des flüssigen Stickstoffes würde also bei Zimmertemperatur der ganz plausible Wert von $\frac{1}{0{\cdot}000426} = 2350$ Atm. zukommen, falls die kritische Temperatur oberhalb 20° läge.

Die Bedingungen, dass der wahre Molenbruch der Gaslösung für alle Flüssigkeiten bei gegebener Temperatur und Gasdruck denselben Wert besitzen muss, ergibt für die relative Berechnung von Gaslöslichkeiten aus Gleichung 2 sofort:

$$1 = \text{Konst.}\,\frac{d}{M}. \tag{4}$$

Für die Temperatur von 20° erhält man dann aus der von Just gemessenen Löslichkeit des Stickstoffes und Kohlenoxydes in Benzol die beiden Gleichungen:

$$1_{20} = 9{\cdot}88\,\frac{d}{M} \text{ für Stickstoff} \tag{4a}$$

$$1_{20} = 14{\cdot}59\,\frac{d}{M} \text{ für Kohlenoxyd.} \tag{4b}$$

Mittels dieser Gleichungen sind die in Tabelle 3 unter „berechn." enthaltenen Löslichkeiten für nicht oder nur wenig associierte Flüssigkeiten abgeleitet.

Tabelle 3.

	M	d	Löslichkeiten bei 20°			
			von N_2		von CO	
			beob.	berechn.	beob.	berechn.
Benzol	78·05	0·880	0·1114	(0·1114)	0·1645	(0·1645)
Chloroform	119·4	1·490	0·128	0·124	0·190	0·182
Aceton	58·05	0·792	0·138	0·135	0·213	0·199

Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten geht so weit, als es bei dem geringen Betrage der Löslichkeit die Beobachtungsfehler zulassen.

Bei Flüssigkeiten, welche stark associiert sind, ist natürlich nur dann ein richtiger Wert zu erhalten, wenn für M ein das Formelgewicht übersteigender Zahlenwert eingesetzt wird. Vielleicht eröffnet sich auf diese Weise ein Weg zur Bestimmung des wahren Molekulargewichtes von Flüssigkeiten durch Messung der Gaslöslichkeit.

c. Der Temperaturkoeffizient der Gaslöslichkeit.

Aus Gleichung 1 folgt, dass der Molenbruch einer Gaslösung sich prozentisch in gleicher Weise mit der Temperatur ändern muss, wie der (reduzierte) Sättigungsdruck (p_r) der verflüssigten Monomole des Gases. Bei solchen Gasen, welche im flüssigen Zustand nicht associiert sind, würde also sein:

$$\frac{1}{q}\frac{dq}{dt} = -\frac{1}{p_r}\frac{dp_r}{dt}.$$

Eine genaue Prüfung dieser Gleichung (z. B. an der Löslichkeit der Kohlensäure) ist leider wegen der Unsicherheit der reduzierten Gasdrucke nicht ausführbar; man sieht jedoch, dass die Löslichkeit der Kohlensäure pro Grad Temperaturerhöhung um wenige Prozente abnehmen muss, wie es auch die Messungen von Just ergeben haben.

Bei stark associierten Flüssigkeiten ist ferner zu berücksichtigen, dass sich das Molekulargewicht M der Flüssigkeit gleichfalls mit der Temperatur ändert. Die obige Beziehung erfordert jedoch zwingend, dass bei nicht associierten Flüssigkeiten der Molenbruch q einer jeden Gaslösung mit zunehmender Temperatur abnehmen muss. Dem scheint auf den ersten Blick zu widersprechen, dass die Löslichkeit l von Stickstoff und Kohlenoxyd bei fast allen Flüssigkeiten mit der Temperatur ansteigt, z. B. beträgt nach den Messungen von Just die Löslichkeit des Stickstoffes in Benzol bei 20 und 25° $l_{20} = 0{\cdot}1114$; $l_{25} = 0{\cdot}1159$. Berechnet man jedoch mittels Gleichung (3) hieraus die Molenbrüche, so ergibt sich:

$$q_{20} = 0{\cdot}0004264; \qquad q_{25} = 0{\cdot}0004236.$$

Der Molenbruch fällt also mit zunehmender Temperatur, wie es die Theorie verlangt.

d. Das Gesetz von Just.

Just hat durch Messungen der Gaslöslichkeit an einer grossen Zahl von Flüssigkeiten gefunden, dass das Verhältnis der Löslichkeiten l_1 und l_2 zweier indifferenter Gase, wie z. B. Kohlenoxyd und Stickstoff, in den verschiedensten Flüssigkeiten denselben Wert besitzt, d. h.

$$\frac{l_1}{l_2} = \text{Konst.}$$

Die Konstante hat für alle Flüssigkeiten denselben Wert, so dass man die Löslichkeit des einen Gases in irgend einer Flüssigkeit aus der Löslichkeit des zweiten Gases in derselben Flüssigkeit berechnen kann.

Dieses Gesetz fand Just gut bestätigt bei den Gasen Stickstoff und Kohlenoxyd.

Bei Berechnung anderer Gase, z. B. der Gaspaare Kohlensäure-Stickstoff und Kohlensäure-Kohlenoxyd variierte die Konstante innerhalb weiter Grenzen, und zwar auch bei solchen Flüssigkeiten, bei denen eine chemische Einwirkung der Kohlensäure höchst unwahrscheinlich ist.

Aus Gleichung (1) folgt direkt, dass das Verhältnis der Molenbrüche q_1 und q_2 der beiden unter gleichem Druck gelösten Gase für alle Flüssigkeiten gleich gross sein muss.

Aus Gleichung (2) folgt ferner, dass:

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{q_1(1-q_2)}{q_2(1-q_1)},$$

falls das Molekulargewicht M der Flüssigkeit durch Auflösen des Gases nicht merklich geändert wird, d. h. falls die Löslichkeit hinreichend klein ist. In dem letztern Fall verschwindet aber q_1, bzw. q_2 neben l, und es folgt das Justsche Gesetz:

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{q_1}{q_2} = \frac{p_{02}}{p_{01}} = \text{Konst.}$$

Gleichzeitig erkennt man, dass die Konstante dieses Gesetzes gleich dem reziproken Verhältnis der Tensionen der verflüssigten Gasmole (p_{01}, bzw. p_{02}) ist.

Nachstehende, der Abhandlung von Just entnommene Tabelle illustriert die Gültigkeit dieses Gesetzes:

Flüssigkeit	Löslichkeit bei 25°		
	von N_2 gefunden	von CO gefunden	von CO berechnet
Wasser	0·0163	0·0240	0·0235
Schwefelkohlenstoff	0·0586	0·0831	0·0844
Benzol	0·1159	0·1707	0·1668
Amylalkohol	0·1225	0·1714	0·1764
Toluol	0·1235	0·1808	0·1778
Chloroform	0·1348	0·1954	0·1941
Amylacetat	0·1542	0·2140	0·2220
Isobutylacetat	0·1731	0·2365	0·2497

Zur Berechnung wurde $\frac{l_1}{l_2} = 1{\cdot}44$ gesetzt.

Die Abweichung der berechneten Werte von den gemessenen beträgt nur einige Prozente, was der Messgenauigkeit entsprechen wird. Bei stärker löslichen Gasen, wie z. B. Kohlensäure, tritt natürlich eine merkliche Aufspaltung der associierten Flüssigkeitsmoleküle ein. Das Löslichkeitsverhältnis kann dann nur noch roh angenähert konstant sein, wie auch von Just beobachtet worden ist.

e. Volumenausdehnung bei Auflösung eines Gases.

In der ersten Abhandlung[1]) wurde gezeigt, dass die Komponenten einer Mischung stets ihr Eigenvolumen beibehalten, wenn keine chemische Einwirkung und kein Zerfall mehrfacher Moleküle eintritt. Die mit Gas gesättigte Flüssigkeit kann, wie erwähnt, auch aufgefasst werden als hochkonzentrierte Lösung der Flüssigkeit in verflüssigtem Gas. Wie oben gezeigt, ist flüssige Kohlensäure oberhalb 0° nicht mehr oder höchstens sehr wenig associiert. Flüssiger Stickstoff ist, wie unter II. nachgewiesen, selbst bei — 198° nicht associiert, und die Association des flüssigen Sauerstoffes verschwindet bei etwa — 187°. Das Gleiche gilt mithin auch für verflüssigte Luft. Sättigt man eine nicht associierte Flüssigkeit, wie z. B. Benzol mit Kohlensäure von Atmosphärendruck, so muss die Volumenzunahme, welche das Benzol erfährt, gleich dem auf den flüssigen Zustand umgerechneten Kohlensäurevolumen sein. 1 ccm Kohlensäuregas wiegt nun bei 0° und 760 mm Druck 0·001965 g, und die Dichte der flüssigen Kohlensäure beträgt nach den Bestimmungen von U. Behn 0·925 bei gleicher Temperatur. 1 ccm Benzol von 0° muss sich folglich bei Auflösung von 1 ccm Kohlensäuregas um $\frac{0{\cdot}001965}{0{\cdot}925} = 0{\cdot}0021$ ccm ausdehnen.

Angström[2]) erhielt in der Tat bei Auflösung von 1 ccm Kohlensäuregas in Benzol unter obigen Bedingungen von Temperatur und Druck eine Volumenvermehrung von 0·0020 ccm. Bei einem Gas wie Luft, welches sich oberhalb der kritischen Temperatur befindet, kann man diese Berechnung natürlich nicht durchführen, da die Dichte des verflüssigten Gases nicht bekannt ist. Man kann jedoch nun umgekehrt aus der gegebenen Volumenausdehnung bei Auflösung von Luft in Benzol die Dichte der flüssigen Luft bei 0° berechnen. Die Volumenausdehnung bei Auflösung von 1 ccm Luft (0° und 760 mm) in dem gleichen Volumen Benzol beträgt nach Angström 0·00216 ccm. Da 1 ccm Luft ein Gewicht von 0·001293 g besitzt, so ergibt sich für die Dichte d der flüssigen Luft bei 0°:

$$\frac{0{\cdot}001293}{d_0} = 0{\cdot}00216;\ d_0 = 0.60.$$

Dieser Wert erscheint sehr plausibel, wenn man beachtet, dass die Dichte der flüssigen Luft bei — 193° etwa 0·92 beträgt. Der hohe Wert der Dichte zeigt, dass die gelösten Gase sich in der Lösung auch

[1]) Loc. cit.

[2]) Wied. Ann. **33**, 227 (1888).

oberhalb der kritischen Temperatur im flüssigen und nicht im gasförmigen Aggregatgaszustand befinden.

IV. Mischungswärme.

Auch die bei der Mischung auftretenden thermischen Veränderungen stehen im besten Einklang mit unsern theoretischen Voraussetzungen. Für die Wärmeentwicklung bei der Mischung von 1 g-Mol. einer Flüssigkeit mit ν-g-Mol. einer zweiten Flüssigkeit hat Nernst durch isotherme Destillation die Gleichung abgeleitet[1]):

$$Q = -RT^2 \frac{d}{dT}\left(\ln\frac{p_0}{p} + \nu\ln\frac{\pi_0}{\pi}\right).$$

Hierin bedeutet p_0 und p die Tensionen der ersten Flüssigkeit im reinen Zustand und über dem Gemisch, π_0 und π die gleichen Grössen für die zweite Flüssigkeit, R die Gaskonstante (1·985 kal.) und T die absolute Temperatur. Nach dem Dampfdruckgesetz sind für Gemische von nichtassociierten und keine Verbindungen bildenden Flüssigkeiten die Tensionsverhältnisse $\frac{p_0}{p}$ und $\frac{\pi_0}{\pi}$ gleich den entsprechenden Molenbrüchen. Da nun letztere unabhängig von der Temperatur sind, so folgt $Q = 0$.

In der Tat zeigen auch solche Gemische, welche einen geradlinigen Tensionsverlauf aufweisen, keine Wärmetönung beim Vermischen[2]). Bei den oben berechneten Gemengen von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff müssen wir, unserer Annahme eines Dissociationsvorganges entsprechend, eine Abkühlung beim Vermischen erwarten. Beobachtungen hierüber sind mir nicht bekannt, wir können jedoch mittels der Nernstschen Gleichung die Mischungswärme leicht berechnen. Für ein Gemisch von 1 g-Mol. N_2 mit 4 g-Mol. O_2 ist nach den Messungen von Inglis bei:

$$T = 74{\cdot}7^0 \text{ abs.} \left\{\begin{array}{ll} p_0 = 531, & p = 123{\cdot}8 \\ \pi_0 = 100, & \pi = 82{\cdot}0 \end{array}\right.,$$

bei:

$$T = 79{\cdot}07^0 \text{ abs.} \left\{\begin{array}{ll} p_0 = 931, & p = 208{\cdot}0 \\ \pi_0 = 200, & \pi = 165{\cdot}1 \end{array}\right..$$

Hieraus folgt die mittlere Temperatur von:

$$T = 76{\cdot}9^0 \text{ abs. } Q = -190 \text{ kal.}$$

Die Mischungswärme ist also in der Tat negativ, wie es unsere Annahme verlangt. Auch beim Mischen von flüssigen Kohlenwasser-

[1]) Theor. Chemie. 6. Aufl. S. 115.

[2]) Siehe Kuenen, loc. cit. S. 127.

stoffen beobachtet man eine Abkühlung, wenn die Tensionskurven nach oben von der geraden abweichen, wie im vorstehenden Fall, und eine Erwärmung, wenn die Tensionskurve unterhalb der idealen Geraden verläuft wie bei dem oben behandelten Gemenge von Chloroform und Äther. Hieraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Die obige Gleichung von Nernst in der Form geschrieben:

$$Q = RT^2 \left[\frac{1}{p}\frac{dp}{dT} - \frac{1}{p_0}\frac{dp_0}{dT} + \nu\left(\frac{1}{\pi}\frac{d\pi}{dT} - \frac{1}{\pi_0}\frac{d\pi_0}{dT}\right)\right]$$

zeigt sofort, dass bei negativem Q die Teildrucke über der Mischung prozentisch langsamer mit der Temperatur wachsen, als die Drucke der reinen Flüssigkeiten, d. h. die nach oben konvexen Tensionskurven nähern sich mit steigender Temperatur der idealen Geraden. Bei positiver Mischungswärme, und nach unten konvexer Tensionskurve ist die prozentische Änderung von p und π grösser als die von p_0 und π_0; diese Kurven nähern sich also auch mit zunehmender Temperatur der idealen Geraden. Die Mischungswärmen stehen also ebenfalls im besten Einklang mit unsern Annahmen über die Gründe der Abweichung der Tensionskurven von dem geradlinigen Verlauf. Bei hinreichend hoher Temperatur werden alle Tensionskurven geradlinig.

Durch die jetzt erschienenen vier Abhandlungen über den vorliegenden Gegenstand (von W. Bein, H. G. Möller und zwei eigene) ist erwiesen:

1. Das einfache Dampfdruckgesetz gilt streng für Gemische von flüssigen Kohlenwasserstoffen und deren Halogensubstitutionsprodukte.

2. Die für eine Flüssigkeit berechnete Associationskonstante ist unabhängig von dem zweiten Bestandteil der Mischung.

3. Das Dampfdruckgesetz gilt auch für Gemische verflüssigter Gase bei tiefen Temperaturen.

4. Die Gaslöslichkeiten beweisen, dass das Gesetz auch für Gemische von verflüssigten Gasen und flüssigen Kohlenwasserstoffen gültig bleibt.

Man darf daher wohl den Schluss ziehen, dass diesem Gesetz allgemeine Gültigkeit zukommt, und dass es möglich sein wird, auf Grund desselben eine rationelle Theorie der Lösungen beliebigen Gehaltes zu entwickeln. Das bei den verdünnten Lösungen beobachtete einfache Verhalten kommt dem flüssigen Aggregatzustand ganz allgemein zu.

Charlottenburg, Physikalisches Institut der
Technischen Hochschule.

Heterogene Gleichgewichte bei dissociierenden Verbindungen.

Erster Teil.

Von

F. E. C. Scheffer.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 9. 09.)

Im Jahre 1902 wurde von Bakhuis Roozeboom eine Raumfigur konstruiert[1]), die das Verhalten eines Systems von zwei Stoffen darstellt bei varriierender Temperatur, Druck und Mischverhältnissen. Diese Figur war deduziert für den Fall, dass im System weder Verbindungen auftreten, noch Mischbarkeit im festen Zustande, noch beschränkte Mischbarkeit im flüssigen Zustande. Der Raum wird durch Flächen in Gebiete geteilt, deren jedes die Umstände angibt, unter denen zwei Phasen koexistieren können; nur die Gebiete für homogen flüssig und homogen gasförmig, die, bei niedriger Temperatur getrennt, über der kritischen Temperatur der Gemische kontinuierlich zusammenhängen, sind die Gebiete, wo nur eine Phase der stabile Zustand ist. Diese Gebiete einer einzigen Phase sind von den andern getrennt durch gekrümmte Flächen, wo der Übergang einer einzigen Phase in zwei koexistierende auftritt, während diese letzten ebenfalls begrenzt werden von Kegelflächen, welche die Umstände angeben, wo drei Phasen nebeneinander vorkommen können. In der genannten Raumfigur sieht man vier solche Dreiphasenflächen, die einander begegnen in der Vierphasenlinie, wo Koexistenz von vier Phasen möglich ist. Die äussern Umstände eines Gemisches kennend, ist es also mit Hilfe dieser Raumfigur möglich, den Zustand des Stoffes direkt aus der Figur abzulesen. Eine ausführliche Beschreibung ist von Bakhuis Roozeboom später gegeben worden in seinem Werke über die Phasenlehre[2]).

Die Modifikationen, die auftreten, wenn im System beschränkte Mischbarkeit im flüssigen Zustande vorkommt, sind von Büchner[3])

---

[1]) Koninklijke Academie van Wetenschappen, Amsterdam, 25. Oktober 1902.

[2]) Heterogene Gleichgewichte, II, 1, 103—155.

[3]) Dissertation, Amsterdam 1905. Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 665 (1906).

studiert, theoretisch und experimentell. Von der Form der Raumfigur von Systemen mit Mischkristallen ist nur wenig bekannt; die atmosphärischen Schnitte, die Schmelzlinien, sind in vielen Systemen untersucht, aber das Verhalten im ganzen, wo sowohl Druck wie Temperatur und Konzentration als unabhängig Veränderliche genommen werden, ist weder theoretisch, noch experimentell untersucht. Ein erster Anfang hiervon ist die theoretische Publikation von Smits über die Modifikation der gewöhnlichen Raumfigur, wenn beide Komponenten flüssige Kristalle bilden, und also im System eine kontinuierliche Reihe von flüssigen Mischkristallen auftritt[1]).

Wenn das System durch das Auftreten von Verbindungen komplizierter wird, ist die Zahl möglicher Phasen (und damit also die Zahl der Gebiete) grösser durch das Auftreten der Verbindung im festen Zustande. Die hierdurch verursachten Änderungen in der Figur hat Smits gegeben: zuerst für den Fall, dass die Verbindung nicht dissociiert, dann für den Fall, dass die Verbindung in der Gas- und Flüssigkeitsphase dissociiert ist[2]). So kam dabei heraus, dass die modifizierte Raumfigur in drei verschiedenen Formen auftreten kann, und dass der Unterschied zusammenhängt mit der relativen Flüchtigkeit der Verbindung im Vergleich zu den Komponenten. Liegt der Dampfdruck der Verbindung zwischen denen der Komponenten, so wird die Modifikation der ursprünglichen Raumfigur darauf herauskommen, dass die beiden Dreiphasenstreifen, wo festes A, Flüssigkeit und Dampf, resp. festes B, Flüssigkeit und Dampf miteinander koexistieren, sich nicht schneiden, sondern durch einen zwischengeschobenen Dreiphasenstreifen, wo feste Verbindung, Flüssigkeit und Dampf koexistieren, miteinander verbunden werden; die Flüssigkeit-Dampffläche behält dann etwa ihre ursprüngliche Form[3]). Liegt der Dampfdruck der Verbindung nicht zwischen denen der Komponenten, sondern höher oder niedriger als beide, dann wird ebenso wie im genannten Fall eine Dreiphasenfläche der Verbindung auftreten, aber die Flüssigkeit-Dampffläche ändert dann ausserdem an der Seite einer Komponente ihre Richtung; dieselbe Darstellungsweise einhaltend, die Bakhuis Roozeboom immer gebraucht

[1]) Koninklijke Academie van Wetenschappen, Amsterdam, 27. Juni 1908. Zeitschr. f. physik. Chemie **67, 464** (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54,** 514—532 (1906).

[3]) Die meistenfalls auftretende Form der Dreiphasenlinie einer Verbindung mit den merkwürdigen Punkten, Schmelzpunkt, maximaler Sublimationspunkt und Punkte der Maximum- oder Minimumlinie der Flüssigkeit-Dampffläche sind von van der Waals studiert. Koninklijke Academie van Wetenschappen, Amsterdam 1897, 482.

hat, d. h. als erstere Komponente betrachtend die flüchtigere, wird die Flüssigkeit-Dampffläche im Fall, dass die Flüchtigkeit der Verbindung resp. grösser oder niedriger ist als die der Komponenten, an der Seite resp. der ersten und der letzten Komponente ihre Richtung ändern; im erstern Fall bekommt man eine Linie mit maximalem Druck, im letztern Fall eine von minimalem Druck.

Für eine ausführliche Beschreibung der Raumfiguren, die in den genannten Fällen auftreten, sei auf die ursprüngliche Publikation hingewiesen[1]).

Während hiermit die drei allgemeinen Formen der Raumfigur von dissociierenden Stoffen besprochen sind, die auch schon teilweise experimentell untersucht wurden[2]), sind noch spezielle Fälle möglich, die durch grossen Unterschied in physikalischen Eigenschaften der beiden Komponenten verursacht werden können. Im allgemeinen wird, wenn Schmelzpunkt und kritischer Punkt von B viel höher liegen als die von A, in der einfachen Raumfigur der Teil an der B-Seite gegen den an der A-Seite noch höhern Temperaturen verschoben werden. Ist diese Verschiebung gross, so ist aus einer einfachen Betrachtung der Raumfigur von Bakhuis Roozeboom (ebenso aus der PT-Projektion) deutlich, dass es möglich sein wird, dass die Dreiphasenlinie des wenigst flüchtigen Stoffes (B) die Faltenpunktlinie schneidet. Von Smits wurde dieser Fall theoretisch studiert; dann ist das System Anthrachinon—Äther, wo diese Begegnung auftritt, quantitativ untersucht worden. Für die Einzelheiten sehe man die ursprüngliche Literatur[3]).

Eine derartige Begegnung von Faltenpunktslinie und Dreiphasenlinie ist nun nicht beschränkt auf Systeme ohne Verbindung, sondern auch auf den Dreiphasenlinien von Verbindungen können kritische Endpunkte auftreten (Schnittpunkte von den genannten Linien). Auch für diesen Fall sind von Smits die Modifikationen der Raumfigur gegeben und die Einzelheiten, die bei solchen Systemen zu erwarten sind. Beim Anfang dieser Arbeit war noch kein Beispiel quantitativ untersucht, wo die Dreiphasenlinie einer Verbindung kritische Endpunkte hat, und genannte theoretische Publikation war die Ursache, dass Prof. Bakhuis Roozeboom mich veranlasste, Systeme zu suchen, wo die genannte Durchschneidung auftritt, um das vorhergesagte Verhalten auch experimentell zu realisieren.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 514—532 (1906).

[2]) Leopold, Dissertation Amsterdam. Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 428 (1909); **66**, 359 (1909); Stortenbeker, Rec. **7**, 183.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 193—222 (1905); **52**, 587—602 (1905).

Bedingungen für das Auftreten kritischer Endpunkte auf der Dreiphasenlinie einer im binären Systeme auftretenden Verbindung.

Es wurde schon erwähnt, dass die Dreiphasenlinie einer Verbindung drei verschiedene Lagen haben kann, je nach der Flüchtigkeit der Verbindung im Verhältnis zu der der Komponenten. Bei der Betrachtung der Möglichkeit des Auftretens kritischer Endpunkte will ich nur den Fall besprechen, dass der Dampfdruck der Verbindung zwischen denen der Komponenten liegt. Wir werden also annehmen, dass die Flüssigkeit-Dampffläche über dem Schmelzpunkte der Verbindung von der ersten bis zur zweiten Komponente fortwährend sinkt. Für diesen Fall werden die verschiedenen Möglichkeiten der Durchschneidung der kritischen Linie mit der Dreiphasenlinie studiert werden, es wird dann leicht sein, auch wenn auf der Flüssigkeit-Dampffläche eine maximale oder minimale Drucklinie auftritt, die auftretenden Erscheinungen aus den besprochenen abzuleiten.

Es ist schon im voraus deutlich, dass die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten kritischer Endpunkte bei denjenigen Systemen am grössten ist, wo der Schmelzpunkt der Verbindung in der Nähe der kritischen Temperatur der Komponenten (oder wenigstens einer der Komponenten) liegt.

Bei den folgenden Besprechungen werden wir also die Dreiphasenlinien der beiden Komponenten als nicht zur Sache nötig fortlassen.

Betrachten wir die gewöhnliche Form einer Dreiphasenlinie einer sich dissociierenden Verbindung[1]), so können wir die folgenden Fälle unterscheiden, wo Durchschneidung mit der Faltenpunktslinie auftritt.

I. Beide kritische Endpunkte liegen auf dem Ast *AS* (Fig. 1). Diese Punkte liegen also beide bei Konzentrationen zwischen denen der ersten Komponente und der Verbindung (p_1 und q_1 in Fig. 1). Der Teil der Dreiphasenlinie zwischen p_1 und q_1 ist also verschwunden. (Dieser Fall wurde schon von Smits[2]) besprochen.)

II. Der eine kritische Endpunkt liegt auf *AS*, der andere auf *SM*, also zwischen Schmelzpunkt und maximalem Sublimationspunkt (p_1 und q_2). Der Teil der Dreiphasenlinie, wo der Schmelzpunkt liegt, ist also fortgefallen.

III. Beide kritische Endpunkte liegen auf *SM* (p_2 und q_2). In diesem Falle hat die Dreiphasenlinie ihren Schmelzpunkt und maximalen Sub-

---

[1]) Wir nehmen in der vorliegenden Arbeit immer an, dass die Verbindung sich aus einem Molekül jeder der beiden Komponenten bildet, dass also die Fläche der Verbindung die Raumfigur halbiert.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 455 (1909).

limationspunkt behalten; diese sind aber von einem Gebiete, wo die feste Verbindung neben einer fluiden Phase besteht, getrennt.

IV. Der eine Punkt liegt auf *SM*, der zweite auf *BM* (p_2 und q_3). Der Teil der Dreiphasenlinie, wo der Maximum-Sublimationspunkt liegen würde, ist verschwunden.

V. Beide kritischen Endpunkte liegen auf *BM* (p_3 und q_3). Diese Punkte liegen also bei Konzentrationen zwischen denen der Verbindung und der zweiten Komponente.

VI. Der eine Punkt liegt auf *AS*, der zweite auf *BM* (p_1 und q_3).

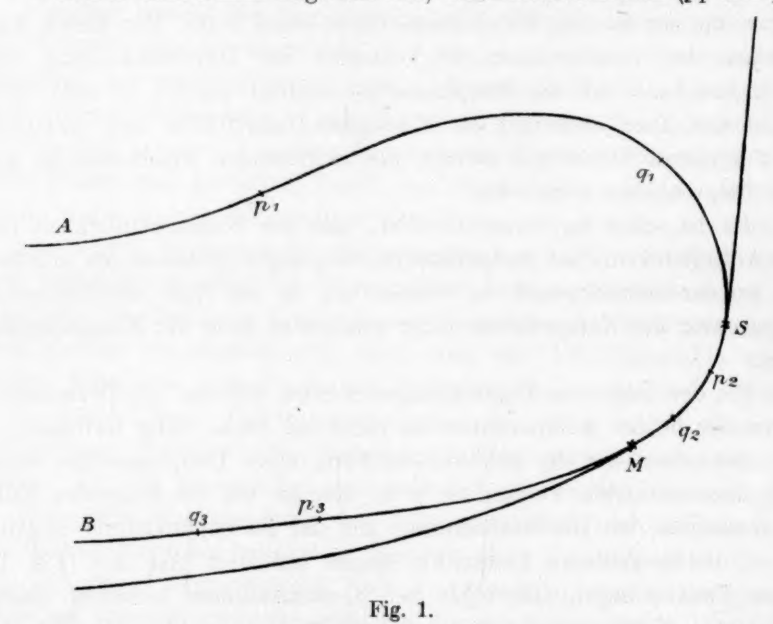


Fig. 1.

In diesem Falle sind also Schmelzpunkt und maximaler Sublimationspunkt beide fortgefallen.

I. Der erste Fall wird wiedergegeben in Fig. 2, wo die *PT*-Projektion der Raumfigur und mit derselben *T*-Achse auch die *Tx*-Projektion gezeichnet sind. (Dieselbe Darstellungsweise wird auch bei den andern Fällen benutzt werden.)

Die Dreiphasenlinie besteht aus zwei Teilen, *Ap* und *Bq*. Die Linie *GC* ist die Dampfdrucklinie der ersten Komponente (der flüchtigern). Wenn wir uns nun denken, dass in dieser ersten Komponente (als Flüssigkeit) die Verbindung gelöst wird, dann wird hierdurch der Dampfdruck sinken, weil die Verbindung geringere Flüchtigkeit besitzt. Es wird nun von der Löslichkeit der Verbindung abhängen,

wie weit die Dreiphasenlinie unterhalb der Dampfdrucklinie CG liegen wird.

Ist die Löslichkeit der Verbindung in der ersten Komponente gering, dann wird die Dampfdruckerniedrigung auch klein sein und der Druck der Dreiphasenlinie, die bei der Sättigung der Lösung erreicht

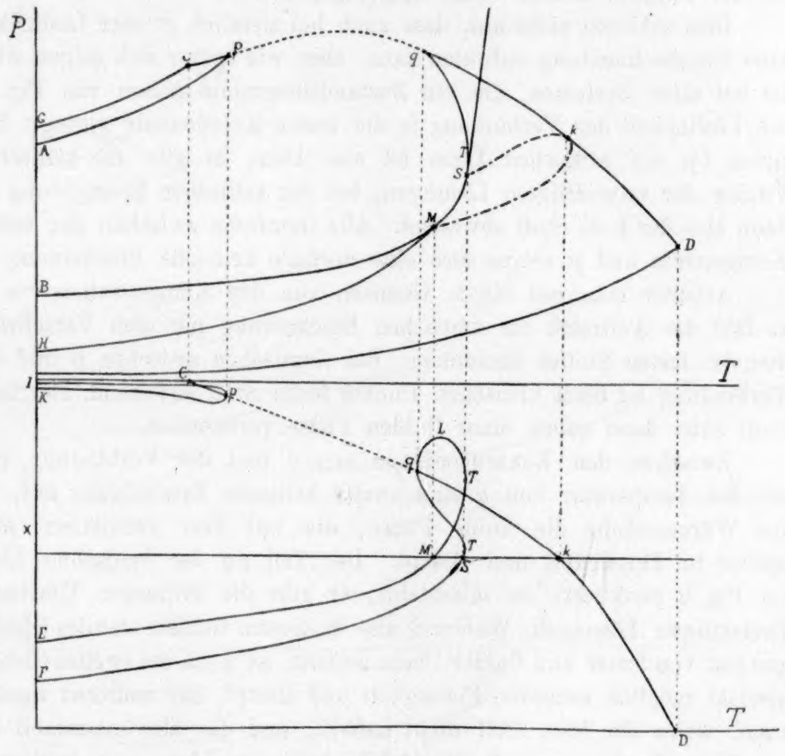


Fig. 2.

wird, wird nur wenig vom Dampfdruck der reinen Komponente verschieden sein.

Bleibt die Löslichkeit der Verbindung auch bei der kritischen Temperatur gering, dann wird auch dort der Dreiphasendruck wenig vom kritischen Drucke verschieden sein. Dies sind eben die Umstände, die die Wahrscheinlichkeit einer Schneidung der kritischen Linie (durch C, den kritischen Punkt der ersten Komponente) und der Dreiphasenlinie steigern. Der Punkt p liegt dann in der Nähe der ersten Komponente. Die Lage von q ist hiermit natürlich nicht bestimmt. In dem genannten Fall liegt q auch zwischen der ersten Komponente und

der Verbindung. Deshalb zeigt der Teil der Dreiphasenlinie zwischen der Verbindung und der zweiten Komponente ein normales Verhalten.

Wie gesagt, ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Fall I gross, wenn die Löslichkeit der Verbindung im flüchtigern Dissociationsprodukt gering ist, und der Schmelzpunkt bei höherer Temperatur liegt als der kritische Punkt dieses Spaltungsproduktes.

Dies schliesst nicht aus, dass auch bei ziemlich grosser Löslichkeit eine Durchschneidung auftreten kann, aber wie später sich zeigen wird, ist bei allen Systemen, die ein Zustandsdiagramm haben wie Fig. 2, die Löslichkeit der Verbindung in der ersten Komponente gering. Das Stück Cp der kritischen Linie ist also kurz; es gibt die kritischen Punkte der ungesättigten Lösungen; bei der kritischen Erscheinung ist dann also der feste Stoff abwesend. Alle Gemische zwischen der ersten Komponente und p zeigen also eine normale kritische Erscheinung.

Arbeitet man mit einem Gemisch von der Konzentration von p, so fällt das Auftreten der kritischen Erscheinung mit dem Verschwinden des festen Stoffes zusammen. Bei Gemischen zwischen p und der Verbindung ist beim kritischen Punkte fester Stoff anwesend. Der feste Stoff kann dann neben einer fluiden Phase vorkommen.

Zwischen den Konzentrationen von q und der Verbindung tritt bei der Temperatur von q eine zweite kritische Erscheinung auf, wo bei Wärmezufuhr die fluide Phase, die mit Fest koexistiert, sich spaltet in Flüssigkeit und Dampf. Der Teil pq der kritischen Linie (in Fig. 2 punktiert) ist metastabil; er gibt die kritischen Umstände übersättigter Lösungen. Während also in diesem Gebiete stabiles Gleichgewicht von fester und fluider Phase auftritt, ist noch ein zweites Gleichgewicht möglich zwischen Flüssigkeit und Dampf, das realisiert werden kann, wenn der feste Stoff nicht auftritt, und das also metastabil ist.

Vom Punkte q läuft die stabile kritische Linie zum kritischen Punkte D der zweiten Komponente. In q fängt also auch die Dreiphasenlinie wieder an, die dann ihre maximale Temperatur T, ihren Schmelzpunkt S und ihren maximalen Sublimationspunkt M zeigt[1]). In der Figur sind weiter noch angegeben: die Sublimationslinie der Verbindung, die also die Umstände gibt, wo feste Verbindung neben Dampf ihrer eigenen Zusammensetzung bestehen kann, die Schmelzlinie der Verbindung, wo diese neben Flüssigkeit von gleicher Bruttozusammensetzung koexistiert, und die Linie SkM, die Projektion der Schnittlinie der Fläche der Verbindung ($x = {}^1/_2$) und der Flüssigkeit-Dampffläche.

[1]) Für die Bedeutung dieser Punkte vgl. man die Publikation von van der Waals (siehe S. 215 dieser Abhandlung).

Die weitern Einzelheiten, die in diesem Falle auftreten können, werden im Verband mit den PT-Schnitten, die im zweiten Teil beschrieben werden, deutlich sein.

II. Der zweite Fall ist wiedergegeben in Fig. 3, wo der Schmelzpunkt fortgefallen ist. Der Flüssigkeitsast der Dreiphasenlinie (siehe

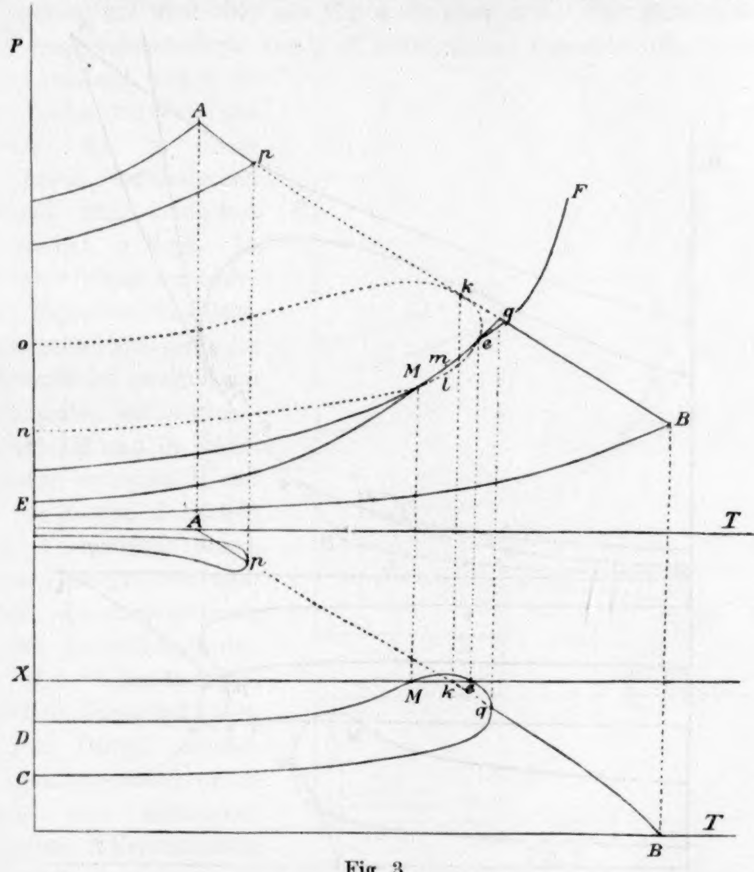


Fig. 3.

Tx-Projektion), der in Fig. 2 die Linie für $x = \frac{1}{2}$ noch im Schmelzpunkte S schneidet, trifft in Fig. 3 diese Linie nicht mehr. Der Dampfast Dq schneidet hier (wie in Fig. 2), die Mittenfläche der Verbindung im maximalen Sublimationspunkt. Aus der Tx-Figur ist deutlich, dass ein doppelter Durchschnitt der Dampflinie des Dreiphasenstreifens und der Linie für $x = \frac{1}{2}$ (M, e) auftritt. Betrachten wir das Betragen der Verbindung, dann ergibt sich, dass auf der Linie EM (PT-Projektion), die feste Verbindung neben ihrem eigenen Dampf besteht, dass auf der

Linie *Mme* die drei Phasen nebeneinander vorkommen können, dass das Gebiet *Mmel* die stabile Koexistenz angibt von Flüssigkeit und Dampf, während eine andere Linie *eF* für Fest—Dampf in *e* die Dreiphasenlinie tangiert und in der *PT*-Projektion nach höherer Temperatur unterhalb der Linie *eq* liegt. Tritt der feste Stoff durch Verzö-

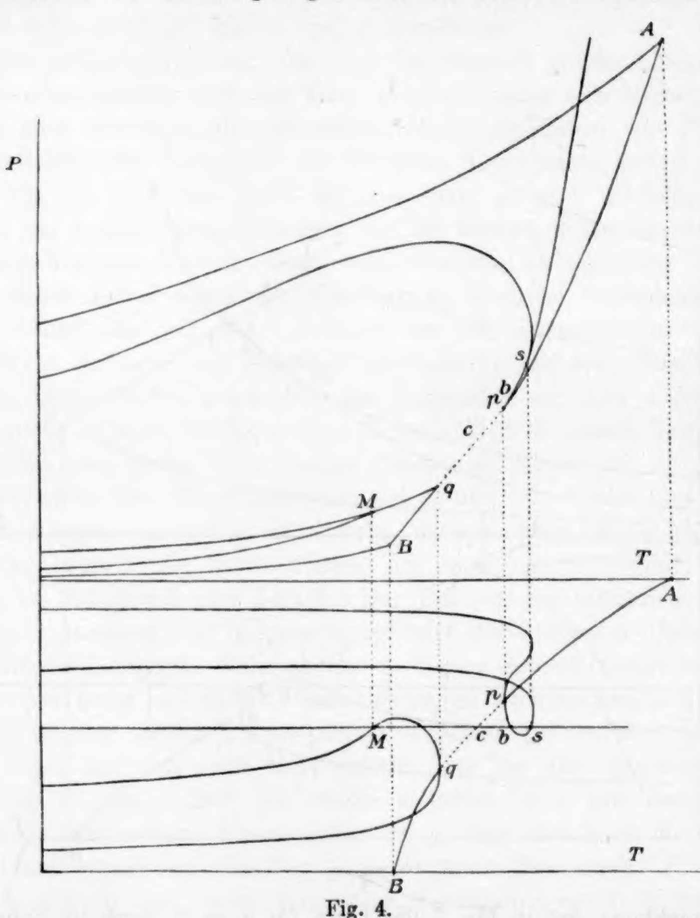


Fig. 4.

gerung nicht auf, dann ist ausserdem eine Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf möglich im Gebiete *nMmeko*, das sich dem stabilen Gebiete *Mlem* anschliesst.

Dieser Fall ist vom ersten nur durch die Lage des zweiten kritischen Endpunktes verschieden.

Dieselben Betrachtungen über die Beziehung zwischen der Löslichkeit der Verbindung in der ersten Komponente und der Lage des

ersten kritischen Endpunktes behalten hier ihre Gültigkeit. Dieser zweite Fall kann also auch auftreten bei Stoffen, die sich nur wenig im flüchtigern Spaltungsprodukt lösen.

III. Die beiden kritischen Endpunkte liegen zwischen Schmelzpunkt und maximalem Sublimationspunkt; der Zustand wird hier etwas komplizierter, wird aber aus Fig. 4 deutlich sein. Der Flüssigkeitsast des Dreiphasenstreifens von p (Tx-Projektion) schneidet die Fläche $x = {}^1/_2$ zweimal, einmal im Schmelzpunkte S und das zweite Mal in einem Punkte b, der zwischen S und dem kritischen Endpunkt p liegt. In gleicher Weise schneidet der Dampfast des Dreiphasenstreifens von q die Mittenfläche zweimal, im maximalen Sublimationspunkte M und in einem Punkte zwischen M und q. In b und S besteht die Verbindung neben einer Flüssigkeit von gleicher Zusammensetzung unter Dreiphasendruck; in den Schnittpunkten des Dampfastes mit $x = {}^1/_2$ neben Dampf gleicher Zusammensetzung, womit dann eine Flüssigkeit anderer Konzentration koexistiert.

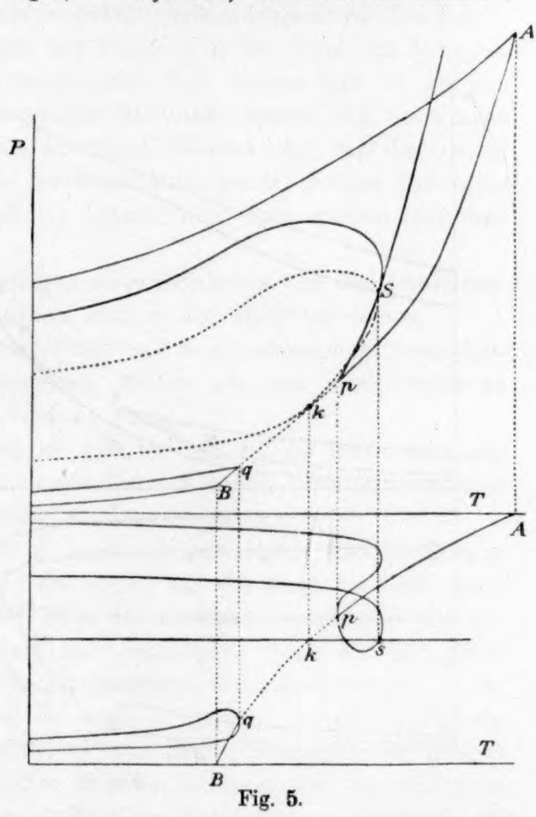


Fig. 5.

Die Linie, die in diesem Falle das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf für die Konzentration der Verbindung darstellt, geht durch S und M, aber gleichfalls durch die beiden andern Schnittpunkte des Flüssigkeits- und Dampfastes mit $x = {}^1/_2$ und durch einen Punkt c der kritischen Linie, die dort also metastabil ist.

In diesem Falle liegen Schmelzpunkt und maximaler Sublimationspunkt auf verschiedenen, abgeschnürten Ästen der Dreiphasenlinie.

IV. In diesem Falle, der in Fig. 5 wiedergegeben ist, besteht auf

der Dreiphasenlinie an der Seite der ersten Komponente noch ein Schmelzpunkt S, während der maximale Sublimationspunkt verschwunden ist. Hiermit hängt zusammen, dass die Fläche der Verbindung nicht mehr, wie im Falle III, von einem Flüssigkeits- und Dampfast geschnitten wird, sondern nur von einem Flüssigkeitsast; in diesen beiden Schnittpunkten tangieren in der PT-Projektion zwei Linien für

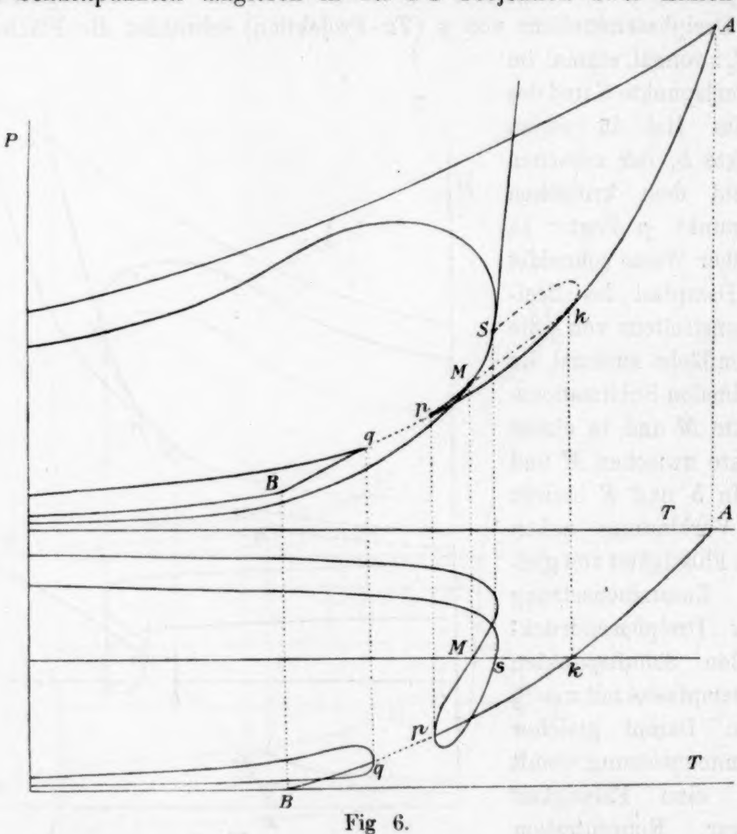


Fig 6.

fest—flüssig, von denen nur eine (durch S) gezeichnet ist, und die andere der Deutlichkeit wegen fortgelassen wurde. Der Faltenpunkt k der Verbindung liegt zwischen p und q.

Die Dreiphasenkurve an der Seite der zweiten Komponente liegt nun ganz zwischen der Mittenfläche und dieser Komponente.

Die Bedeutung der andern in der Figur vorkommenden Linien wird in Analogie mit den vorigen Fällen deutlich sein.

Wir müssen jedoch bemerken, dass der Punkt q in diesem Falle in der Nähe des Punktes B liegen kann. Auf analoge Weise wie bei I,

können wir nun einsehen, dass bei geringer Löslichkeit der Verbindung in der zweiten Komponente der Dampfdruck der Dreiphasenlinie nur wenig über der Dampfdrucklinie der zweiten Komponente liegen wird. Dieser Fall wird vor allem dann auftreten können, wenn der Schmelzpunkt der dissociierenden Verbindung höher liegt als der kritische Punkt der wenigst flüchtigen Komponente, und wenn die Löslichkeit der Verbindung in dieser Komponente gering ist.

V. Das zuletzt Besprochene behält seine Gültigkeit für den Fall V, siehe Fig. 6. Auch hier kann der Punkt q in der Nähe von B liegen. Der Unterschied zwischen diesem und dem vorigen Fall ist nur die Lage des Punktes p; der maximale Sublimationspunkt, der im vorigen Falle fortgefallen war, ist hier anwesend. Hieraus folgt, dass das Gleichgewicht Flüssigkeit—Gas in der Mittelfläche, das im vorigen Falle eine metastabile kritische Erscheinung lieferte, hier einen stabilen kritischen Punkt gibt.

Die Linien, die das Betragen eines Gemisches von der Zusammensetzung der Verbindung angeben, sind in der Figur gezeichnet.

VI. In Fig. 7 sind Schmelzpunkt und Sublimationspunkt beide fortgefallen. Von der Dreiphasenlinie bleiben also nur zwei Stücke an verschiedener Seite der Verbindung übrig.

Der Schnitt der Raumfigur mit der Mittelfläche liefert nur eine Linie, die ungefähr die Gestalt der Linie F haben wird, wo eine feste Phase nur neben fluider Phase koexistieren kann.

Dieser Fall wird auftreten, wenn die Löslichkeit der Verbindung in den beiden Spaltungsprodukten gering ist, und wenn die Verbindung nur wenig flüchtig ist in der Nähe der kritischen Temperatur der beiden Komponenten. Doch darf man umgekehrt, wenn die Löslichkeit der Verbindung in den beiden Komponenten nur sehr gering ist — die Flüchtigkeit der Verbindung sei noch so gering — nicht schliessen, dass dieser Fall auftreten muss. Unter diesen Umständen ist ja auch ein doppeltes Schneiden möglich und das Auftreten von vier kritischen Endpunkten, ein Paar an jeder Seite der Verbindung. Dann kann in der Nähe von $x = 1/2$ ein isoliertes Stück der Dreiphasenlinie restieren mit Schmelzpunkt und maximalem Sublimationspunkt. Dieser Fall und der doppelte Schnitt sind schon von Smits[1]) beschrieben worden, das letztere jedoch nur für den Fall, dass auf der Flüssigkeit—Dampffläche eine minimale Drucklinie auftritt.

Dieser letztgenannte Fall des doppelten Schnittes steht nicht allein;

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 67 455 (1909).

durch Kombination der verschiedenen Fälle können wir die Möglichkeiten aufzählen, wo doppelte Schneidung auftreten kann.

Dies will ich unterlassen, da für das Auftreten solcher Fälle keine einzige Indikation besteht.

Wie schon oben erwähnt wurde, kann man nun leicht die Formen der Dreiphasenlinien konstruieren für den Fall, dass maximale oder

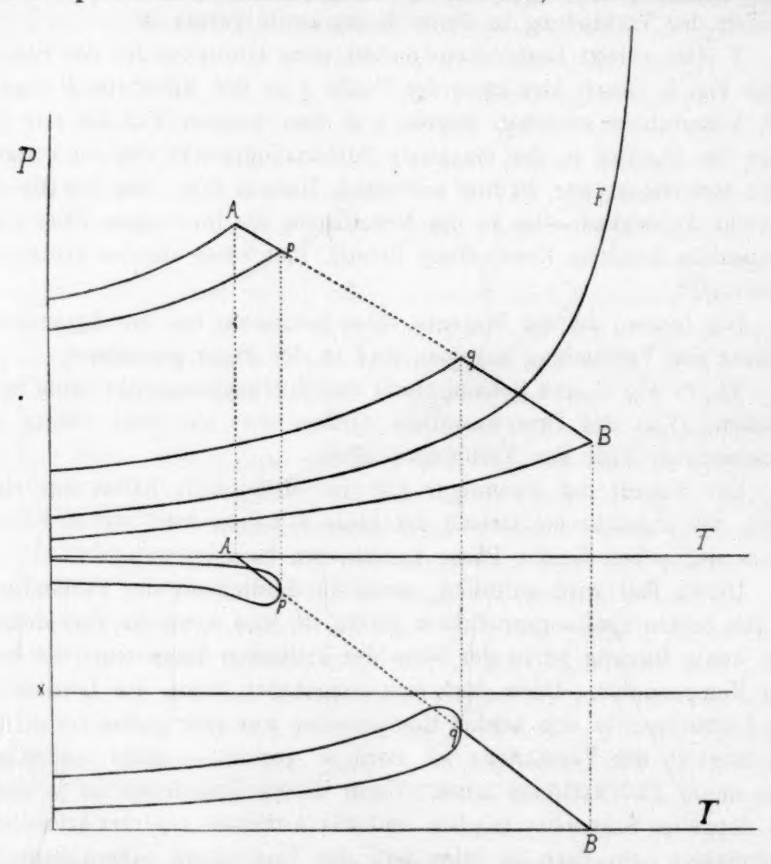


Fig. 7.

minimale Drucklinien auf den Flächen auftreten. In Fig. 8 ist z. B. ein Fall gezeichnet, wo auf der Dreiphasenlinie in einem System mit minimaler Drucklinie auf der Flüssigkeit—Dampffläche kritische Endpunkte auftreten (p und q). Auch diese Figur wird ohne weitere Beschreibung deutlich sein. Diese Lage ist hier angegeben, weil das System Schwefelwasserstoff—Ammoniak diesem Typus angehört. (Die quantitative Untersuchung dieses Systems wird im zweiten Teile mitgeteilt werden.)

Wenn wir nun betrachten, wann die genannten sechs Fälle auftreten können, dann ergibt sich, dass die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Fall III die kleinste sein wird. Hier liegen beide kritischen Endpunkte zwischen minimalem Schmelzpunkt und maximalem Sublimationspunkt der Verbindung. Die kritische Linie schneidet hier die Dreiphasenlinie ungefähr in der Mitte der Figur. Über den Unterschied in Druck und Temperatur des minimalen Schmelzpunktes und des

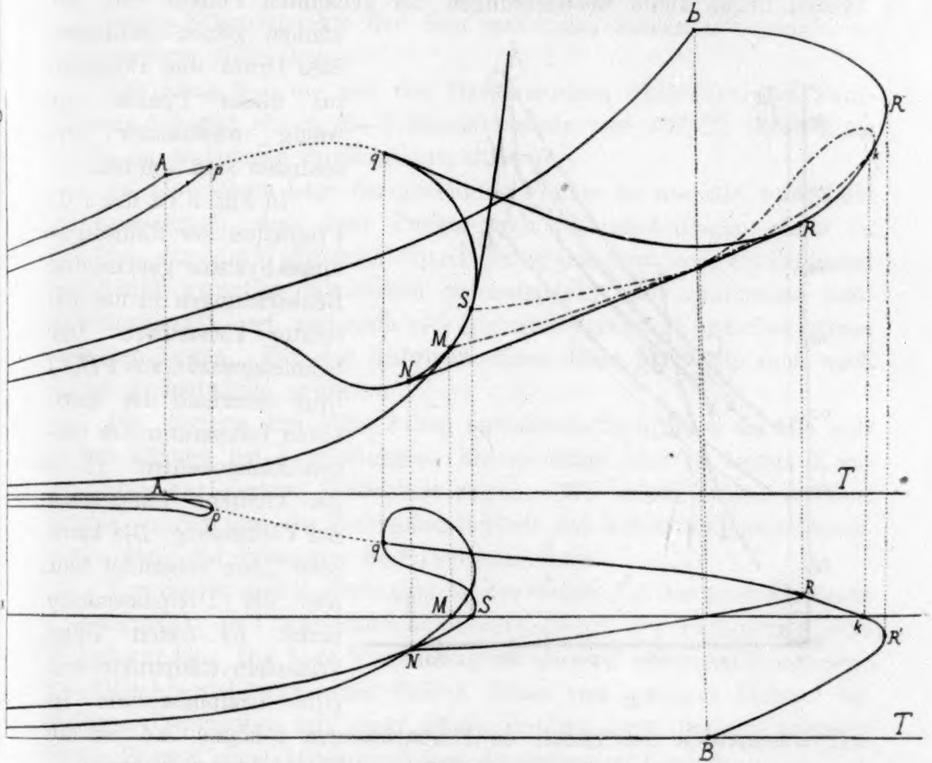


Fig. 8.

maximalen Sublimationspunktes von Verbindungen liegen nur wenig Daten vor. In den Systemen, wo die Lage dieser Punkte bestimmt ist[1]), liegen sie nur wenig voneinander entfernt, so dass ihre Lage nur mittels genauer Versuche bestimmbar ist. Wiewohl uns nur wenige Bestimmungen zu Diensten stehen, dürfen wir doch annehmen, dass im

[1]) So fand Leopold [Dissertation Amsterdam 1906, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 359 (1909)], dass der maximale Sublimations- und Schmelzpunkt bei Chloraläthylalkoholat praktisch zusammenfielen, und dass der Unterschied bei Salzsäureanilin nur 1·2° und 3·2 cm beträgt.

normalen Fall der Druck und die Temperatur dieser Punkte nur wenig voneinander verschieden sein werden. Sonst würde es ja nicht zu erklären sein, dass diese Punkte nicht bei frühern Beobachtungen gefunden wurden, und dass eine theoretische Vorhersagung der experimentellen Bestimmung vorhergehen musste.

Betrachten wir, um diese Behauptungen durch ein Beispiel deutlich zu machen, das System Phosphorwasserstoff—Salzsäure. Für dieses System liegen keine Beobachtungen der genannten Punkte vor; wir können jedoch schliessen, dass Druck und Temperatur dieser Punkte nur wenig voneinander verschieden sein werden.

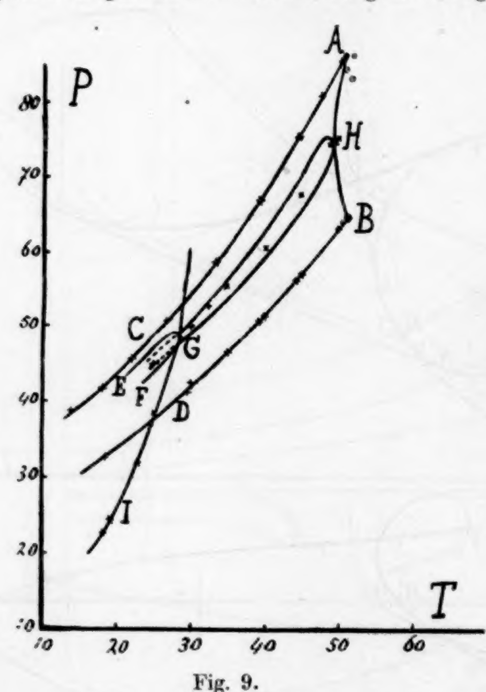


Fig. 9.

In Fig. 9 ist die PT-Projektion der Raumfigur dieses Systems gemäss den Beobachtungen in der Literatur konstruiert. Der Schmelzpunkt G von PH_4Cl liegt unterhalb der kritischen Temperatur der beiden Komponenten. H ist die kritische Temperatur der Verbindung. Die kritische Linie schneidet hier also die Dreiphasenlinie nicht. Es treten keine kritischen Endpunkte auf. (Die Dreiphasenlinie ist nur schematisch gezeichnet, da Beobachtungen fehlen.) AC ist die Dampfdrucklinie der Salzsäure, BD die des Phosphorwasserstoffes[1]).

Von der Flüssigkeit—Dampffläche ist nur der Schnitt mit der Fläche der Verbindung bekannt. Tammann hat die Punkte bestimmt, die in Fig. 9 zwischen der doppelten Linie GH gezeichnet sind. Diese Punkte stellen mittlere Werte dar zwischen den Drucken bei geringen Mengen Flüssigkeit neben viel Dampf und bei geringen Mengen Dampf neben vieler Flüssigkeit; diese liegen also zwischen der Dampflinie und der Flüssigkeitslinie, die in der Figur angegeben sind. Es ist deutlich, dass die isothermen Druckunterschiede nur gering sind, erstens weil

[1]) Briner, Journ. Chim. Phys. 4, 476 (1906).

die Lage der Flüssigkeit—Dampffläche im gegebenen Falle dies erwarten lässt (geringer Unterschied in Dampfspannung der Verbindung und der Komponenten), zweitens weil im entgegengesetzten Falle Tammann diese zurzeit wenig bekannte Erscheinung bestimmt erwähnt haben würde. Wenn wir also annehmen müssen, dass der Druck auf der Flüssigkeits- und Dampflinie nur wenig verschieden sein wird, werden auch die Schnittpunkte dieser Linien mit der Dreiphasenlinie, dem minimalen Schmelzpunkte und dem maximalen Sublimationspunkte, in gegenseitiger Nähe liegen.

Die Linie GJ, die aus den Bestimmungen Skinners und Tammanns bekannt ist, ist die Sublimationslinie vom PH_4Cl; diese Linie endet im maximalen Sublimationspunkte G.

Ist eine solche Lage der genannten Punkte die normale, und bleibt es Ausnahme[1]), dass diese Punkte weit auseinanderliegen, dann ist deutlich, dass die Wahrscheinlichkeit gering sein wird, dass ein kritischer Endpunkt zwischen minimalem Schmelzpunkt und maximalem Sublimationspunkt liegt, und noch viel geringer, dass beide zwischen diesen Punkten liegen. Für das Auftreten dieser Fälle habe ich auch noch keine Andeutungen gefunden.

Die übrigen drei Fälle haben gemeinschaftlich, dass sie alle auftreten können bei Verbindungen, die in einer oder in beiden Komponenten nur geringe Löslichkeit zeigen. Wie schon früher erwähnt wurde, erhöht dies die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer Durchschneidung der kritischen und Dreiphasenlinie.

Von diesen drei Möglichkeiten ist der sechste Fall der merkwürdigste. Schmelzpunkt und maximaler Sublimationspunkt der Verbindung sind verschwunden. Die feste Verbindung ist also bei niedriger Temperatur im Gleichgewicht mit einer fluiden Phase von geringer Dichte, bei höherer Temperatur mit einer Phase von grösserer Dichte, während diese Phasen einen kontinuierlichen Zusammenhang zeigen.

Für das Auftreten dieser Erscheinungen müssen wir Verbindungen suchen, die nicht schmelzen. Bei der Bestimmung eines Schmelzpunktes haben wir in offenen wie in geschlossenen Gefässen ein gewisses Dampfvolumen. Beim Erwärmen im geschlossenen Rohre gehen wir also die Gleichgewichtslinie fest—gasförmig entlang, wenn wir annehmen, dass die Luft durch Evakuation beseitigt ist. Im normalen Falle sehen wir dann bei einer bestimmten Temperatur das Auftreten von Flüssigkeit (maximaler Sublimationspunkt); bei fortgesetzter Er-

[1]) Dass solche Ausnahmen wirklich auftreten können, wird sich bei der Besprechung des Systems Schwefelwasserstoff—Ammoniak zeigen.

wärmung wird die Schmelzung fortschreiten, bis endlich der feste Stoff verschwunden ist. Dieser Punkt ist jedoch nicht der minimale Schmelzpunkt; die Dampfphase ist ja nicht verschwunden, was beim minimalen Schmelzpunkt der Fall sein muss. Durch diese Bestimmungen findet man also einen Punkt der Dreiphasenlinie der Verbindung; dieser Punkt wird gewöhnlich in der Nähe des minimalen Schmelzpunktes liegen; wir kommen auf diesen Gegenstand beim System Schwefelwasserstoff—Ammoniak zurück. Wenn nun im Rohre keine Schmelzung auftritt, haben wir den sechsten Fall realisiert. Ein Beispiel hiervon kennen wir jedoch nicht. Es hat sich ergeben, dass auch Chlorammonium und Bromammonium, deren Schmelzpunkte nicht bekannt waren, wirklich die Schmelzerscheinung zeigen. Die Bestimmung dieser Schmelzpunkte wird später besprochen werden.

Wir schliessen also, dass die Systeme mit kritischen Endpunkten hauptsächlich, wenn nicht alle, den Typen I und V angehören, die auftreten werden, wenn die Verbindung sich nur wenig in der ersten, resp. zweiten Komponente löst. Wir haben schon erwähnt, dass beide Fälle kombiniert vorkommen können, wenn die Verbindung wenig löslich in den beiden Komponenten ist.

Systeme, welche infolge obenstehender theoretischer Betrachtungen nach dem Auftreten kritischer Endpunkte untersucht wurden.

Es liegt auf der Hand, zuerst nach Verbindungen zu suchen, die bei der Verdampfung in zwei gasförmige Produkte zerfallen, die klassischen Beispiele der Dissociation. In diesen Systemen liegen die kritischen Erscheinungen der beiden Komponenten bei realisierbaren Temperaturen nicht weit voneinander entfernt; dann ist die Wahrscheinlichkeit am grössten, dass wir die ganze Raumfigur in der Nähe der kritischen Kurve studieren können.

In einem System wie Kohlensäure—Calciumoxyd ist der Teil der Raumfigur an der CaO-Seite wegen bei zu hoher Temperatur liegenden Schmelzpunktes und kritischer Erscheinungen der Untersuchung entzogen.

Wir haben schon erwähnt, dass im System Phosphorwasserstoff—Salzsäure keine kritischen Endpunkte auftreten können.

Amine—Chlorwasserstoff. Wenn wir die kritischen Temperaturen und Drucke der Komponenten mit den Schmelzpunkten der Salze vergleichen, ergibt sich, dass das System Methylamin—Salzsäure kritische Endpunkte zeigen kann; die Wahrscheinlichkeit des Auftretens dieser Punkte bei den andern Systemen dieses Typus ist jedenfalls geringer.

Nummer	Amine	T_K	P_K	Schmelzpunkt d. Salze
1	CH_3NH_2	155	72	226 (15 mm)
2	$(CH_3)_2NH$	163	56	171
3	$(CH_3)_3N$	160·5	41	zerfällt bei 285°
4	$C_2H_5NH_2$	180	66	78
5	$(C_2H_5)_2NH$	220	40	215
6	$(C_2H_5)_3N$	260	30	—

Die Systeme **3** und **6** sind nicht brauchbar der Zersetzung wegen. Bei **2**, **4** und **5** scheint ein Schneiden unmöglich zu sein. Die Lage

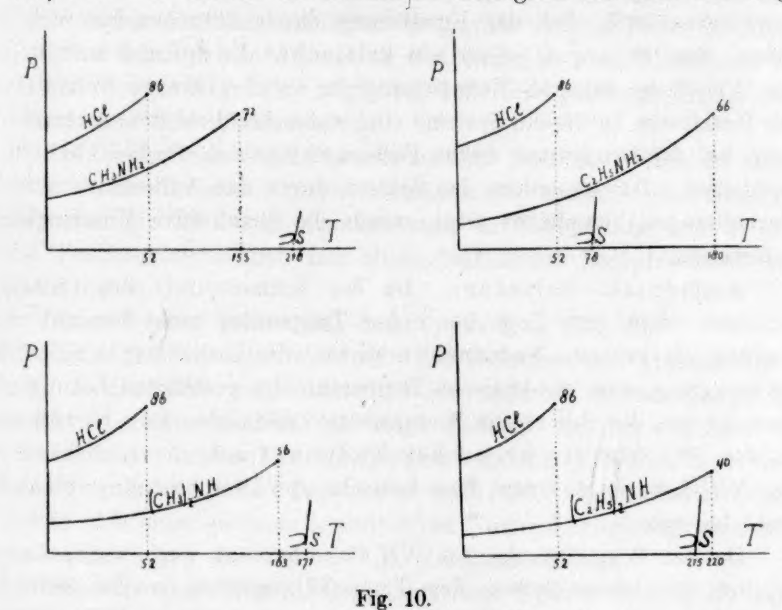


Fig. 10.

der Dreiphasenlinie und der kritischen Punkte sind schematisch in Fig. 10 angegeben.

Nur das System Methylamin—Salzsäure wurde deswegen experimentell untersucht. Aus siedendem Alkohol kristallisiertes Methylammoniumchlorid wurde in einem dickwandigen Röhrchen mit einem Überschuss kondensierter Salzsäure erwärmt. Ein Gemisch von 6·1 Mol.-% CH_3NH_2 und 93·9 Mol.-% HCl zeigte bei Zimmertemperatur zwei Schichten; der feste Stoff war verschwunden. Bei etwa — 30° wurde die Flüssigkeit homogen; bei etwa — 60° erschienen Kristalle. Bei Erwärmung nahm die obere Schicht zu; das Rohr wurde bei etwa 50° ganz mit Flüssigkeit gefüllt (in der Nähe der kritischen Temperatur der Salzsäure — die obere Schicht war also fast reine Salzsäure). In

diesem System haben wir also Entmischung an der HCl-Seite; das Auftreten kritischer Endpunkte ist also unwahrscheinlich. Das System wird wahrscheinlich übereinstimmen mit dem System Salzsäure—Anilin, das von Leopold untersucht wurde.

Ammoniak—Schwefeldioxyd. Es waren aus der Literatur keine Andeutungen zu finden, ob hier kritische Endpunkte auftreten können. Es wurden deshalb einige Röhrchen mit Gemischen von beiden Komponenten in verschiedenen Verhältnissen beschickt. Es entstanden gelbe, rote, weisse und blaue Verbindungen, wie auch in der Literatur beschrieben ist[1]). Bei der Erwärmung dieser Röhrchen hat sich ergeben, dass an der SO_2-Seite ein kritischer Endpunkt auftritt, an der NH_3-Seite dagegen Entmischung in zwei violette Schichten. Die Reaktionen in diesem Systeme sind wahrscheinlich nicht reversibel[1]), denn bei der Erwärmung treten Farbumschläge auf, die bei Abkühlung ausbleiben. Da ausserdem das System durch das Auftreten mehrerer Verbindungen kompliziert wird, wurde die quantitative Untersuchung unterlassen.

Ammoniak—Salzsäure. Da der Schmelzpunkt des Chlorammoniums durch ihre Lage bei hoher Temperatur nicht bekannt war, konnten wir kritische Endpunkte erwarten; die Löslichkeit in Salzsäure ist so gering, dass die kritische Temperatur der gesättigten Lösung nur etwa 1° von der der reinen Komponente verschieden ist. Es tritt also an der HCl-Seite ein kritischer Endpunkt auf, die Löslichkeit an der NH_3-Seite ist so gross, dass kritische und Dreiphasenlinie einander nicht begegnen.

Da der Schmelzpunkt des NH_4Cl unbekannt war, war es noch möglich, dass dieses System dem Typus VI angehörte, wo der Schmelzpunkt fortgefallen ist. Während dann der erste kritische Endpunkt an der HCl-Seite liegt, würde der zweite an der andern Seite der Fläche der Verbindung liegen.

In einem dickwandigen kapillaren Rohre wurde NH_4Cl zuerst in einem Luftbade, dann in einem Rohre mit Kalium—Natriumnitrat erhitzt; die Temperatur wurde thermoelektrisch bestimmt. Bei etwa 520° fing die Schmelzung an, die bei 560° beendet war; bei der Abkühlung war bei 520° wiederum alles fest geworden. Der Teil der Dreiphasenlinie zwischen maximalem Sublimationspunkt (etwa 520°) und minimalem Schmelzpunkt (etwa 560° — etwas höher, weil noch Dampf anwesend war) bewegt sich also durch ein Gebiet von etwa 40°. Wie

[1]) Briner, Journ. Chim. Phys. **4**, 267 (1906).

später beschrieben werden soll, zeigt dieses System qualitativ dieselbe Lage wie das System Schwefelwasserstoff—Ammoniak (Typus I, Fig. 2, modifiziert durch das Auftreten einer minimalen Linie auf der Flüssigkeit—Dampffläche).

Die Absicht, dieses System zu untersuchen, trotz der zu erwartenden Schwierigkeiten durch die hohe Lage der Temperatur, musste bald aufgegeben werden, als sich ergab, dass NH_4Cl in der Nähe des Schmelzpunktes mit Quecksilber reagiert.

Schwefelwasserstoff—Ammoniak. Aus den Daten der Literatur war das Auftreten kritischer Endpunkte möglich; ein Röhrchen, mit einem Gemisch von Ammoniak und einem grossen Überschuss von Schwefelwasserstoff gefüllt, zeigte bei 103° eine kritische Erscheinung neben festem Schwefelammonium.

Briner hat den Schmelzpunkt zu 120° bestimmt. Dies ist natürlich wiederum kein minimaler Schmelzpunkt, sondern ein Punkt der Dreiphasenlinie bei der Zusammensetzung der Verbindung, denn er wird seine Bestimmungen auch mit einem bestimmten Dampfvolumen ausgeführt haben.

Dieses System gehört also dem Typus I an (Fig. 2).

Kohlensäure—Ammoniak. Ein Röhrchen mit grossem Überschuss Kohlensäure zeigte bei 31° ein schnelles Verschwinden des Meniskus bei Anwesenheit des festen Stoffes. An der CO_2-Seite befindet sich ein kritischer Endpunkt. An der NH_3-Seite tritt Entmischung auf bei hoher Temperatur (etwa 120°). Auch dieses System entzieht sich einer genauen quantitativen Untersuchung, weil carbaminsaures Ammonium sich bei 130° in Harnstoff umsetzt.

Dieses System zeigt Analogie mit dem System $SO_2—NH_3$. Bei beiden Systemen tritt an der NH_3-Seite Entmischung auf und an der andern Seite ein kritischer Endpunkt; der NH_3 ist aber hier die wenigst flüchtige, im System $SO_2—NH_3$ die flüchtigere Komponente.

Ausser den genannten Systemen bestehen noch mehrere, wo die kritische Temperatur einer der Komponenten bestimmbar ist, während der Schmelzpunkt der Verbindung und die kritische Temperatur der zweiten Komponente sehr hoch liegen und sich einer experimentellen Bestimmung entziehen. Auch kennt man mehrere Systeme, wo die kritische Temperatur einer oder beider Komponenten sehr niedrig liegt, während der Schmelzpunkt der Verbindung experimentell leicht realisierbar ist.

Da in diesen Systemen nur ein kleiner Teil der Raumfigur ex-

perimentell studiert werden kann, habe ich diese Systeme ausser Besprechung gelassen. Einzelne dieser Systeme wurden schon früher von Smits erwähnt[1]), z. B. $CaO-CO_2$. Die Löslichkeit von $CaCO_3$ in CO_2 ist gering; es tritt an der CO_2-Seite ein kritischer Endpunkt auf, der von Büchner gefunden wurde[2]). Die Zahl dieser Systeme ist wahrscheinlich noch zu vergrössern. Viele Carbonate z. B. werden sich wenig in flüssiger Kohlensäure lösen; hier werden also noch viele Beispiele gefunden werden können.

Im zweiten Teile wird die quantitative Untersuchung des Systems Schwefelwasserstoff—Ammoniak beschrieben werden.

---

[1]) Koninklijke Academie van Wetenschappen 1905, 568; Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 455 (1909).

[2]) Dissertation Amsterdam 1905; Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 665 (1906).

Amsterdam, Anorg. Chem. Univ.-Laboratorium.

Experimentelle Bestimmung und thermodynamische Berechnung der Dampfdrucke von Toluol, Naphthalin und Benzol.

Von

Jonathan T. Barker.

(Aus dem physik.-chem. Institut der Universität Berlin.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 9. 09.)

In seiner Arbeit: „Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen"[1]), gibt Nernst zur Berechnung von Dampfdruckkurven für normale (nicht associierende) Flüssigkeiten die Formel:

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4{\cdot}571\,T} + 1{\cdot}75 \log T - \frac{\varepsilon T}{4{\cdot}571} + C, \qquad (1$$

worin p den Dampfdruck in Atmosphären bei der absoluten Temperatur T bedeutet, λ_0, ε und C Konstanten von bestimmter theoretischer Bedeutung sind. Diese Bedeutung ergibt sich durch Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung für die Abhängigkeit der Spannung des gesättigten Dampfes von der Temperatur:

$$\lambda = T\frac{dp}{dT}(v - v_0), \qquad (2)$$

wenn in dieselbe die von Nernst auf empirischem Wege gefundene Funktion:

$$p(v - v_0) = RT\left(1 - \frac{p}{\pi}\right) \qquad (3)$$

und für die molekulare Verdampfungswärme λ der Ausdruck eingeführt wird:

$$\lambda = (\lambda_0 + 3{\cdot}5\,T - \varepsilon T^2)\left(1 - \frac{p}{\pi}\right). \qquad (4)$$

Die Näherungsgleichung (3), in der v das Molekularvolumen des Dampfes, v_0 das der flüssigen oder festen Substanz und π den kritischen Druck bedeutet, ist aus der Annahme heraus aufgestellt, dass der

---

[1]) Gött. Nachr. Heft I, 1906 und Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. **52**, 1906: Über die Beziehungen zwischen Wärmeentwicklung und maximaler Arbeit bei kondensierten Systemen. Vgl. ferner Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl., S. 239.

Satz, nach dem für übereinstimmende Drucke das Volumen des gesättigten Dampfes unabhängig von der Substanz ist, zutrifft, und ihre Anwendung auf höhere Drucke wird deshalb bedingt durch die allgemeine Gültigkeit dieses Satzes. Es ist ferner zu beachten, dass sie zunächst nur für flüssige Stoffe gelten kann, doch wird sie als Näherungsformel, sobald es sich nur darum handelt, den immerhin kleinen Abweichungen des Dampfes fester Körper von den Gasgesetzen Rechnung zu tragen, auch in diesem Falle brauchbar sein. Im übrigen geht die Gleichung für niedrige Drucke, wo $\frac{p}{\pi}$ gegen 1 und v_0 gegen v zu vernachlässigen ist, in die gewöhnliche Gasgleichung über, und gilt daher um so angenäherter, je geringere Abweichungen der gesättigte Dampf von den Gasgesetzen zeigt. Dies ist besonders der Fall, wenn der Dampfdruck klein, d. h. die Temperatur niedrig ist, und es war der Hauptzweck dieser Arbeit, eine exakte Prüfung dieser Gleichungen durch Messung kleiner Dampfdrucke an organischen Substanzen, flüssig und fest, durchzuführen[1]).

Experimenteller Teil.

Dampfdrucke von ungefähr 0·05 mm oder kleiner lassen sich nach der statischen Methode bereits ziemlich schwer genau messen und nur mit Hilfe eines sehr empfindlichen und ziemlich komplizierten Apparates. Als Methode wurde deshalb die Durchleitungsmethode gewählt, die im Prinzip folgende ist. Ein Strom Sauerstoff, der elektrolytisch aus einer starken *NaOH*-Lösung zwischen Nickelelektroden entwickelt wurde (*A*, Figur), wurde in einem mit Hilfe eines Dewarschen Gefässes *F* auf konstanter Temperatur gehaltenen Gefäss *E* mit dem Dampf der organischen Substanz gesättigt. Das gesättigte Gas passierte dann ein Glasrohr *G*, welches Kupferoxyd oder Platinasbest enthielt, wovon das erstere auf Rotglut, das letztere auf 300—400° gehalten wurde. Hierbei wurde der Dampf zu Kohlensäure und Wasserdampf verbrannt. Die Verbrennungsprodukte wurden zusammen in einem Rohr *H* durch Natronkalk, Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd absorbiert und gewogen. Das Rohr war von wechselnder Grösse, von Glas oder Quarz, je nach der Grösse der zu erwartenden Dampfdrucke.

---

[1]) Diese Gleichungen sind, ausser von Nernst, schon von Brill (Ann. d. Physik [4] **21**, 170) für flüssiges Ammoniak, von Naumann (Dissertation, Berlin **1907**: Experimentelle Bestimmung und theoretische Berechnung kleiner Dampfdrucke von Jod und Metalljodiden) für festes Jod und von Falck (Physik. Zeitschrift 433—437) für feste und flüssige Kohlensäure geprüft worden.

Der Dampfdruck lässt sich sehr leicht aus dem Verhältnis der Zahlen der Molekeln, O_2: Substanz, berechnen, nach der Formel:

$$p = b \cdot \frac{qs}{m} \cdot \frac{1}{\frac{i.t}{4.96540} + \frac{qs}{m}}, \text{ d. h. } p = \frac{(q.96540.b)4s}{(i.t.m) + 4q.s.96540};$$

hierin ist q das Gewicht der bei der Verbrennung entstandenen Kohlensäure und des Wassers, s die Menge der Substanz, die einem Gramm Kohlensäure und Wasser entspricht, b der Gesamtdruck im Sättigungsgefässe in Millimetern Hg, p der zu messende Dampfdruck in Millimetern Hg, i die Stromstärke in Amperes, t die Versuchsdauer in Sekunden und m das Molekulargewicht der Substanz. Hierbei ist angenommen, dass der Dampf den Gasgesetzen gehorcht und das theoretische Molekulargewicht besitzt, d. h nicht merklich associiert ist. Diese Annahmen dürften bei den geringen Dampfdrucken, um die es sich hier handelt, wohl zulässig sein.

Die folgende Figur zeigt die Einrichtung des Apparates. (Siehe S. 238.)

Vorsichtsmassregeln.

Der Sauerstoff wurde sorgfältig von allen Verunreinigungen befreit (Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und brennbaren organischen Substanzen). Zu diesem Zweck passierte er zunächst ein erhitztes Rohr *B*, in welchem entweder eine Schicht von rotglühendem Kupferoxyd oder auf 300—400° erhitztem Platinasbest sich befand. Dann folgten zwei 40 cm lange Röhren mit Natronkalk und $CaCl_2$, bzw. P_2O_5. Letzteres war dicht gestopft und der bessern Durchlässigkeit halber mit Glasperlen vermischt. Bei verschiedenen blinden Versuchen, bei denen das Gas das Sättigungsgefäss nicht durchstrich, trat keine merkliche Gewichtszunahme ein, wodurch erwiesen wurde, dass der Sauerstoff und der Apparat frei von Spuren von Kohlensäure und Wasser waren.

Vor jeder Reihe von Versuchen wurde der so gereinigte Sauerstoff ein bis zwei Stunden lang durch den ganzen Apparat geschickt, um diesen mit dem Dampf der Substanz, bzw. den Verbrennungsprodukten unter den entsprechenden Partialdrucken zu erfüllen. Dann wurde die Verbindung mit dem Absorptionsrohr *H* in einem bestimmten Zeitmoment hergestellt.

Die Menge des Sauerstoffes wurde aus der Stromstärke und der Zeit bestimmt. Der Strom wurde der Zentralleitung (110 Volt) entnommen, deren Schwankungen andauernd von der Hand reguliert wurden.

Das Ampèremeter war geeicht. Der kleine Überdruck, der nötig

war, das Gas durch den Apparat zu treiben, wurde bei jedem Versuche berücksichtigt.

Für die Versuche bei den kleinen Dampfdrucken (kleiner als 1·6 mm) wurden sämtliche Verbindungen zwischen den verschiedenen Teilen des Apparates, *c*, *d*, *e*, mit Ausnahme der beiden ersten (aus Gummischlauch) zwischen dem Sauerstoffentwickler und den beiden Trockenröhren *a*, *b*, eingeschliffen. Die Undurchlässigkeit dieser Verbindungen wurde wiederholt geprüft, und die Verwendung von Hahnfett zur bessern Abdichtung wurde vermieden, um den Sauerstoff von Verunreinigungen frei zu halten.

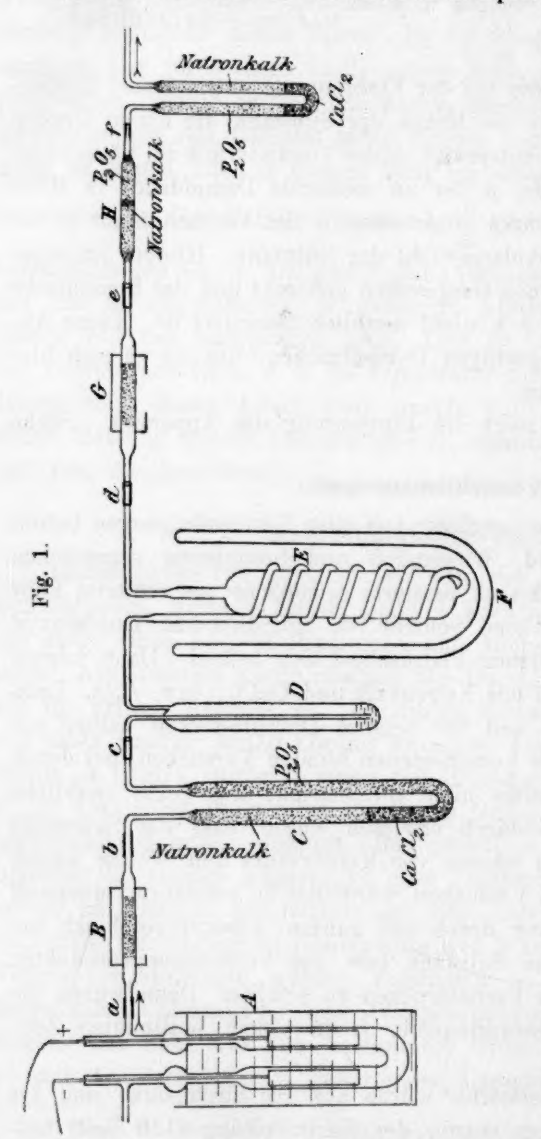


Fig. 1.

Es ist schwierig, die letzten Spuren von Feuchtigkeit und Kohlensäure aus dem Apparat vor dem Beginn der Versuche zu entfernen. Zu diesem Zwecke wurden beide Platinasbeströhren stark erhitzt und ein Strom von Sauerstoff während einer Reihe von Stunden durchgeleitet. Über Nacht blieb der Apparat an einem Ende verschlossen, an dem andern in Verbindung mit einem offenen Trockenrohr, das Natronkalk und Phosphorpentoxyd enthielt, um während der Abkühlung den Zutritt kohlensäurefreier, trockener Luft zu dem Apparat zu gestatten.

Herstellung konstanter Temperaturen.

0° wurde erhalten durch Füllung des Dewargefässes mit kleinen Eisstückchen.

— 21° wurde erreicht durch Mischung von einem Teil Kochsalz und zwei Teilen Schnee. Die Mischung wurde in dem Dewargefässe andauernd gerührt. Ihre Temperatur, gemessen mit einem geeichten Alkoholthermometer, schwankte während 6—7 Stunden nur um 0·1 bis 0·2°.

— 77 bis — 78° wurde erreicht durch eine Mischung von Alkohol und reichlichen Mengen fester Kohlensäure, die gleichfalls in kurzen Intervallen umgerührt wurde. Unter Verwendung eines grossen Überschusses von fester Kohlensäure blieb die Temperatur während mehrerer Stunden bis auf 0·5 bis 1·0° konstant. Die Temperatur wurde mit einem geeichten Pentanthermometer gemessen.

10, 15 und 25° wurden durch auf den gewünschten Temperaturgrad erwärmtes Wasser hergestellt. Die Temperaturveränderung durch Strahlung war in diesen Fällen sehr gering und wurde durch zeitweilige Zufuhr kalten Wassers oder durch einen Strom abgekühlter Kohlensäure unter ständigem Umrühren ausgeglichen.

Bei den Temperaturen 30, 40 und 50° wurden die konstanten Temperaturen durch mehr oder weniger tiefes Eintauchen einer elektrisch erhitzten, dünnen Spirale erzielt. Dabei wurde das Umrühren durch einen mit Motor betriebenen Rührapparat bewerkstelligt. Mit solch einfachen Mitteln wurden die Schwankungen der Temperatur sehr leicht unter 0·05° gehalten.

Absorption der Verbrennungsprodukte Kohlensäure und Wasser.

Die in wenigen Stunden absorbierten Mengen CO_2 und H_2O waren bei höhern Dampfdrucken als 5 mm ziemlich beträchtlich, nämlich zwischen 0·19 g und 0·06 g, und ihre genaue Bestimmung bot keine Schwierigkeiten. Für einen Dampfdruck, der 1·6 mm betrug und eine Gewichtszunahme von 0·04 bis 0·024 g lieferte, wurde ein beträchtlich kleineres U-Rohr genommen, um Fehler beim Wägen möglichst auszuschliessen, die von den unsichern Oberflächenverhältnissen des Glases abhängig sein könnten.

P_2O_5 und $CaCl_2$ wurden nicht zusammen angewendet, um HCl-Entwicklung zu vermeiden. Für kleinere Drucke bis zu 0·005 mm wurde ein Quarzrohr (12 cm lang, 0·9 cm breit) angewendet, um Adsorptionsfehler auszuschliessen. Die kleinste gemessene Gewichtszunahme betrug ca. 1 mg und die Wägungsfehler ca. $^1/_{20}$ mg. Nach jedem Ver-

such musste der Sauerstoff im Absorptionsrohr durch trockene, CO_2-freie Luft ersetzt werden. Einige Vorversuche zeigten, dass die Gewichtsänderung des Quarzrohres beim Durchleiten von 100 ccm trockener, CO_2-freier Luft innerhalb der Grenzen der Wägungsfehler lag. Um von den Fehlern des Gewichtssatzes unabhängig zu sein, wurde das Rohr, wo dies möglich war, stets mit denselben Stücken als Tara gewogen und die Gewichtszunahme nur durch Verschiebung des Reiters gemessen.

Der Nullpunkt der Wage wurde vor und nach jeder Wägung genau bestimmt.

Versuche mit Toluol.

Toluol wurde aus folgenden Gründen gewählt. Es ist leicht in reinem Zustand zu erhalten; Siede- und Schmelzpunkt (110, bzw. — 90°) liegen sehr weit auseinander und bieten deshalb ein weites Gebiet zur Prüfung der Nernstschen Formeln; es besitzt ein hohes Molekulargewicht und liefert bei der Verbrennung das Vierfache seines Gewichts an H_2O und CO_2, was die Messung der kleinen Dampfdruckwerte begünstigt; sein Dampfdruck zwischen Zimmertemperatur und Siedepunkt ist von Kahlbaum gemessen, und seine spezifische Wärme zwischen 0 und — 92° ist kürzlich von Battelli[1]) genau bestimmt worden.

Das zur Messung benutzte Toluol wurde aus dem reinen Kahlbaumschen Produkt durch Trocknen mit $CaCl_2$ und zweimaliges Fraktionieren gewonnen, wobei nur die mittlern Fraktionen benutzt wurden. Wie bemerkt, wurde die Verbrennung des Toluoldampfes anfänglich durch zur Rotglut erhitztes CuO bewirkt; dieses wurde später zweckmässig durch auf ca. 350° erhitzten Platinasbest ersetzt. Folgende Zahlen zeigen, dass der Effekt in beiden Fällen der gleiche war:

Verbrennung mit	Dampfdruck bei 25·8°
CuO	28·50 mm
Platinasbest	29·00 „

Die Hauptschwierigkeit bei der Arbeit lag in der Sättigung des Sauerstoffes mit dem Dampfe der festen, bzw. flüssigen Substanz. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde geändert, und bei erreichter Sättigung musste der gefundene Druck unabhängig von der Geschwindigkeit sein. Bis zur Temperatur von — 20·6° herab, bei welcher der Dampfdruck 1·6 mm beträgt, genügte ein 15 mm weites und 25 cm langes, mit Glasperlen gefülltes U-Rohr. Bei — 78° versagte dieser Apparat, und es wurde eine Reihe von Abänderungen versucht. Das U-Rohr wurde vergrössert, die Glasperlen wurden durch gepresstes Filtrierpapier er-

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei, Roma. [5] **16 I, 243—257.**

setzt, welches vorher durch einen Strom heisser Luft sorgfältig getrocknet war. Es wurde ferner versucht, das Sättigungsgleichgewicht von der andern Seite zu erreichen, indem der Sauerstoff vor dem Eintritt in das Sättigungsgefäss durch ein auf Zimmertemperatur oder auf 0° gehaltenes, mit Glasperlen und Toluol gefülltes U-Rohr *D* geleitet wurde. Da auch diese Anordnung noch keine genügend konstanten Werte lieferte, wurde endlich der in der Figur gezeichnete Apparat *E* benutzt, welcher befriedigende Resultate lieferte. Das Gefäss fasste 350 ccm; die Spirale (aus sehr dünnem Glase) hatte den Zweck, das Gas auf die Versuchstemperatur abzukühlen. Die Resultate der Messungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Temperatur		Dampfdruck in mm *Hg* (bei 0°)	Mittel	Strömungsgeschwindigkeit in ccm pro Stunde
25·8°		28·50	28·75	ca. 340
		29·00		360
14·8°		16·80		„ 350
0°		6·95	6·86	„ 325
		6·78		„ 400
		6·81		„ 390
		6·91		„ 150
— 20·30°		1·74		„ 360
— 21·0°		1·57	1·61	„ 340
		1·60		„ 165
		1·65		„ 300
— 78°	Ohne Vorsättigung	0·0047	0·0054	„ „
		0·0062		„ „
		0·0056		„ „
		0·0038		„ „
		0·0063		„ „
		0·0057		„ „
	Mit Vorsättigung	0·0063		„ 430
		0·0061		„ 590

Mittel aus 0·0054 und 0·0062 ergibt 0·0058 mm.

Versuche mit festem Naphthalin.

Dampfdrucke des festen Naphthalins sind zwischen 0° und dem Schmelzpunkt (80°) von Allen[1]) mit Hilfe der Durchleitungsmethode bestimmt worden. Da er nur unvollständige Sättigung erzielte und eine Korrektion dafür anbringen musste, und da ferner die kleinen Drucke, welche für diese Arbeit besonders wichtig sind, nicht direkt gemessen,

[1]) Journ. Chem. Soc. Trans. 77 (1900).

sondern nur aus der Dampfdruckkurve extrapoliert worden sind, schien eine Wiederholung der Messungen mit der im vorstehenden beschriebenen empfindlichern Methode wünschenswert. Naphthalin empfahl sich auch durch die den Voraussetzungen von S. 236 entsprechende Grössenordnung der Dampfdrucke in der Gegend von 0° (ca. 0·02 mm). Reines Naphthalin von Kahlbaum wurde durch Kristallisation aus Alkohol, oftmals wiederholtes Waschen mit destilliertem Wasser und nachherige Erhitzung bei 130° gereinigt. (Hierbei wird das Naphthalin von seiner Hauptverunreinigung, dem Phenol, vollständig befreit, was durch Sublimieren nicht zu erreichen ist.)

Die Schwierigkeit der Sättigung des Sauerstoffes mit dem Dampfe des Naphthalins stellte sich hier in weit höherm Masse ein als bei Toluol. Vielleicht war eine Veränderung in der Oberfläche, etwa die Bildung von Oxydationsprodukten die Ursache. Als Sättigungsgefäss diente wieder der in der Figur gezeichnete Apparat *E*. Im Glasgefässe wurde anfänglich pulverisiertes Naphthalin mit Glasperlen vermischt eingefüllt. Damit wurden folgende Werte erhalten:

Temperatur	Dampfdruck in mm *Hg*	Strömungsgeschwindigkeit in ccm pro Stunde
0°	0·0144	410
	0·0173	205
	0·0183	130
20°	0·053	900
	0·056	450
15°	0·035	660
	0·037	440
	0·034	440
	0·0384	330
	0·0436	220

Wie ersichtlich, stellte sich das Gleichgewicht sehr langsam ein.

Das Gas ging hier vielleicht nicht durch das ganze Gefäss, sondern bewegte sich nur an den Wänden entlang.

Ich füllte deshalb das ganze Gefäss mit fein gepulvertem Naphthalin. Jetzt ergaben sich folgende Werte:

Temperatur 0°.

0·0087	410 ccm
0·0126	246 „
0·0182	135 „
0·0192	95 „

Da auch dieses sich nicht bewährte, habe ich das Gefäss mit Glaswolle dicht eingefüllt und Naphthalin hineindestilliert, so dass die ganze

Glaswolle sich mit einer Oberfläche von Naphthalin bedeckte. Mit dieser Anordnung liessen sich konstante Werte erhalten:

Temperatur 0°.

Dampfdruck in mm *Hg* (bei 0°)		Strömungsgeschwindigkeit in ccm pro Stunde
Mit Vorsättigung	Ohne Vorsättigung	
0·028		410
0·027	0·014	410
0·030		260
0·025	0·0213	260
0.025	0·0226	230
0·022		190
0·027		190
0·019	0·0227	170
0·042		105

Mittel aus beiden Reihen 0·023.

Temperatur 10·5°.

Mit Vorsättigung	
0·031	270
0·032	195
0·031	160

Die Werte für 0 und 10·5° sind nur wenig voneinander verschieden. Hingegen berechnet sich aus den Messungen von Allen zwischen 60 und 80° eine Verdopplung des Dampfdruckes bei Steigerung der Temperatur um 10° (nach der Formel:

$$\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = \frac{Q}{R}\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1\,T_2}\right)$$

müsste der Koeffizient bei 0° noch grösser sein). Die sichere Erklärung hierfür vermag ich noch nicht zu geben. Die Abweichung bedarf einer weitern Forschung; sie ist wahrscheinlich Spuren von Verunreinigungen (Alkohol usw.) zuzuschreiben, die sich im Laufe der Zeit langsam und erst bei den höhern Temperaturen vollkommen entfernten[1]). Die Messungen wurden auf Temperaturen über Zimmertemperatur ausgedehnt, und zwar auf 20, 30 und 40°. Um Kondensation des Naphthalins zwischen dem Sättigungsgefäss und dem Verbrennungsrohr, bzw. zwischen Vorsättigungs- und Sättigungsgefäss zu vermeiden, wurden diese Teile der Röhren elektrisch geheizt.

Folgende Resultate wurden erhalten:

---

[1]) In der Tat haben neuere Messungen nach der statischen Methode bei 0° den Wert 0·0088 ergeben. Näheres in der demnächst erscheinenden Arbeit von Dr. Rolla.

Temperatur		Dampfdruck in mm Hg	Mittel	Strömungsgeschwindigkeit in ccm pro Stunde
20°	Mit Vorsättigung	0·070		134
		0·066		134
		0·064		90
	Ohne Vorsättigung	0·062		134
		0·060		134
			0·064	
30°	Ohne Vorsättigung	0·145		290
		0·149		200
		0·152	0·164 (0·152–0·179)	140
	Mit Vorsättigung	0·174	0·176 (0·174–0·179)	140
		0·179		95
40°	Mit Vorsättigung	0·378		140
		0·384		95
		0·375	0·378 (0·378–0·370)	95
	Ohne Vorsättigung	0·382		140
		0·370		95

Versuche mit Benzol.

Benzol bietet ein reichliches Material zur Prüfung der Nernstschen Gleichungen. Der Dampfdruck der flüssigen Substanz ist von Regnault und Young von — 10° (unter 5·4° im unterkühlten Zustande) an sehr genau bestimmt worden. Von Dampfdruckwerten des festen Benzols liegen Messungen von Regnault und Ferche[1]) bei Temperaturen zwischen — 20° und dem Schmelzpunkt 5·4° vor. Die Verdampfungswärme der Flüssigkeit ist bei einigen Temperaturen zwischen 0 und 80° und die Schmelzwärme von Tammann und Ferche genau gemessen worden. Es schien wünschenswert, den Dampfdruck des festen Benzols bei — 78° genau zu bestimmen, um die Dampfdruckformel durch Extrapolation zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurde Kahlbaums reines Benzol zweimal mittels eines Gemisches von Eis und Wasser teilweise erstarren gelassen.

Das zylindrische, mit langer Glasspirale versehene Sättigungsgefäss E, welches beim Toluol und Naphthalin sich bewährt hatte, wurde auch hier benutzt. Zuerst wurden sorgfältig ausgeglühte Asbestfasern mit dem Benzol getränkt und das Sättigungsgefäss damit gefüllt, um eine grosse Berührungsoberfläche zu erzielen. Da aber die nassen Fasern sich bald zu einer dichten Masse zusammenballen, habe ich sie durch trockene Asbestfasern ersetzt und das Benzol dann in einem Strom trockner, CO_2-freier Luft hineinsublimieren lassen. Hierbei kondensierte

[1]) Wied. Ann. **44**, 265.

sich ein grosser Teil des Dampfes im Ausgangsrohr des Gefässes, für dessen Wegschaffung man sorgfältig sorgen musste.

Das Gleichgewicht wurde von beiden Seiten erreicht.

Mit dieser Anordnung ergaben sich folgende Werte:

Temperatur — 77·5°.

Dampfdruck in mm *Hg*	Strömungsgeschwindigkeit in ccm pro Stunde
ohne Vorsättigung	
0·0151	225
0·01775	150
mit Vorsättigung	
0·01805	75
0·01815	150

Mittel aus den letzten drei Werten 0·0180.

Theoretischer Teil.

Anwendung der Nernstschen Theorie auf Toluol.

Wir setzen in Gleichung (1):

$$C = 3·46, \quad \varepsilon = 0·0253, \quad \lambda_0 = 10345.$$

Dampfdrucke von Toluol.

Temp.	Ber. in mm *Hg*	Gef. in mm *Hg*	Temp.	Ber. in mm *Hg*	Gef. in mm *Hg*
— 78°	0·0050	0·0058	69·6°	204·46	200·00
— 21	1·612	1·607	75·9	256·51	250·00
0	7·02	6·86	80·9	304·72	300·00
14·8	16·99	16·80	85·5	355·14	350·00
25·8	30·67	28·75	89·7	406·63	400·00
28·8	35·12	35·00	93·2	453·73	450·00
31·6	40·43	40·00	96·5	501·88	500·00
34·0	45·58	45·00	99·4	547·14	550·00
36·3	50·76	50·00	102·5	599·10	600·00
45·2	76·31	75·00	105·3	649·08	650·00
51·8	101·48	100·00	107·8	696·31	700·00
62·0	153·39	150·00	110·4	748·00	750·00

Eine weitere Kontrolle liefert die Berechnung von λ nach Gleichung (4).

Bei 111° berechnet sich $\lambda = 7775$ Kal. pro g-Mol, während λ gefunden nach Schiff 7687 Kal. und nach J. Campbell Brown 8044 Kal. ist.

Anwendung der Nernstschen Theorie auf Naphthalin.

Folgende Tabelle bietet einen Vergleich zwischen den Dampfdruckwerten berechnet aus Gleichung (1) mit Hilfe der Werte:

$$C = 3{\cdot}566,\ \varepsilon = 0{\cdot}0221,\ \lambda_0 = 13500$$

und den von Allen gefundenen Werten.

Dampfdrucke von flüssigem Naphthalin.

Temperatur	Berechnet in mm *Hg* (bei 0°)	Gefunden in mm *Hg* (bei 0°)
80°	7·57	7·40
85	9·61	9·80
90	12·09	12·60
95	15·09	15·50
100	18·72	18·50
105	23·06	22·40
110	28·20	27·30
115	34·30	32·40
120	41·46	40·20
125	49·82	49·80
130	59·50	61·90

Wie ersichtlich, gewinnt man durch die drei Konstanten C, ε und λ_0 einen genauen Blick über den Verlauf der Dampfdruckkurve.

Dampfdrucke des festen Naphthalins.

Nach der Nernstschen Theorie ist die „Chemische Konstante“ C nur von der chemischen Natur der Substanz abhängig, also von dem Aggregatzustande gänzlich unabhängig. Wie bei flüssigem so auch hier bei festem Naphthalin liessen sich die Konstanten ε und λ_0 wegen Mangels an genügenden Werten der spezifischen und Verdampfungswärme nur aus Gleichung (1) bestimmen. Da die Resultate des Verfassers bei 0° (0·023 mm) und 10·5° (0·031 mm) nicht zuverlässig waren, so wurden sie vernachlässigt und nur die drei andern Werte:

0·0644 mm bei 20°
0·164 „ „ 30°
0·378 „ „ 40°

zusammen mit den Werten von Allen für 60, 65, 70 und 75° (welche aller Wahrscheinlichkeit nach die genauesten seiner Reihe sind) angewendet. Diese lieferten mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate die Werte:

$$\varepsilon = 0{\cdot}00431\quad \lambda_0 = 15710 \text{ Kal.}$$

Folgende Tabelle enthält die Dampfdruckwerte berechnet aus Gleichung (1) mit Hilfe dieser Konstanten und die zwei Reihen von gefundenen Werten.

Dampfdrucke von festem Naphthalin.

Temperatur	Berechnet in mm *Hg*	Gefunden in mm *Hg* *Allen*	*Verfasser*	*Rolla*[1])
0°	0·0083	0·022	0·023	0·0088
20	0·0645	0·080	0·0644	—
30	0·163	0·135	0·164	—
40	0·388	0·320	0·378	—
45	0·586	0·51	—	—
50	0·875	0·81	—	—
55	1·29	1·26	—	—
60	1·88	1·83	—	—
65	2·71	2·65	—	—
70	3·78	3·95	—	—
75	5·47	5·43	—	—

Näheres über die Zahlen von Allen siehe S. 241.

Wie ersichtlich, bilden die Resultate des Verfassers, ausgenommen den ersten Wert (für die Erklärung siehe S. 243), mit den fünf höhern Zahlen von Allen zusammen eine Reihe in guter Übereinstimmung mit der Berechnung.

Eine weitere Prüfung der so gewonnenen Konstanten für flüssiges und festes Naphthalin liefert der Schmelzpunkt. Nach Gleichung (1) haben wir:

$$T_{\text{Schmelzpunkt}} = \sqrt{\frac{\lambda_0^{\text{Fest}} - \lambda_0^{\text{Flüssig}}}{\varepsilon_{\text{Flüssig}} - \varepsilon_{\text{Fest}}}} = \sqrt{\frac{15710 - 13500}{0{\cdot}0221 - 0{\cdot}00431}} = 352{\cdot}5,$$

d. h. der berechnete Schmelzpunkt ist 79·5°. Der gefundene Schmelzpunkt ist 80°.

Berechnung der latenten Schmelzwärme mit Hilfe λ_0 und ε.

Die latente Verdampfungswärme weder festen, noch flüssigen Naphthalins ist gemessen worden, aber aus Gleichung (4) lässt sich die Schmelzwärme bei 80° berechnen.

Da bei 80° der Dampfdruck nur 7·4 mm beträgt, ist das Korrektionsglied $\frac{p}{\pi}$ zu vernachlässigen.

Es ist dann die Schmelzwärme gleich $\lambda_{\text{Fest}} - \lambda_{\text{Flüssig}}$ oder gleich $\lambda_{0\text{Fest}} - \lambda_{0\text{Flüssig}} + 353^2\,(\varepsilon_{\text{Flüssig}} - \varepsilon_{\text{Fest}})$, d. h. gleich:

[1]) Vgl. S. 243.

$$15710 - 13500 + 353^2\ (0{\cdot}0221 - 0{\cdot}00431),$$

d. h. 4435 Kal.

Von den gefundenen Werten der Schmelzwärme liegen:

4563[1]) Kal. und 4442[2]) Kal. vor,

die mit dem berechneten Werte in guter Übereinstimmung sind.

Verhältnis von Q, die latente Schmelzwärme zu A, die Änderung der freien Energie, welche mit der Erstarrung des flüssigen Naphthalins verbunden ist.

Aus Gleichung (4) ergibt sich Q bei der absoluten Temperatur T, gleich:

$$\lambda_{\text{Fest}} - \lambda_{\text{Flüssig}} = \lambda_{0\text{Fest}} - \lambda_{0\text{Flüssig}} + T^2\,(\varepsilon_{\text{Flüssig}} - \varepsilon_{\text{Fest}}), \text{ d. h. gleich}$$

$$Q_0 + T^2\,(\varepsilon_{\text{Flüssig}} - \varepsilon_{\text{Fest}}),$$

worin Q_0 die Molekularschmelzwärme beim absoluten Nullpunkt der Temperatur bedeutet. Die Abnahme der freien Energie in Kal. oder die maximale Arbeit, welche durch die Erstarrung eines g-Moleküls flüssigen Naphthalins gewonnen werden kann, bei der absoluten Temperatur T, ist:

$$A = RT \ln \frac{p_{\text{Flüssig}}}{p_{\text{Fest}}}$$

oder nach Gleichung (1):

$$A = RT \ln \frac{p_{\text{Flüssig}}}{p_{\text{Fest}}}$$

$$= \lambda_{0\text{Fest}} - \lambda_{0\text{Flüssig}} - T^2\,(\varepsilon_{\text{Flüssig}} - \varepsilon_{\text{Fest}}),$$

$$\text{d. h. } A = Q_0 - T^2\,(\varepsilon_{\text{Flüssig}} - \varepsilon_{\text{Fest}}).$$

Aus diesen zwei Gleichungen ist das Verhältnis von Q zu A sofort ersichtlich.

Folgende Tabelle enthält die numerischen Werte von Q und A bei Temperaturen zwischen dem Schmelzpunkt, 80°, und dem absoluten Nullpunkt.

A und *Q* für Naphthalin.

Absolute Temperatur	Schmelzwärme in Kal. Q	Freie Energie in Kal. A
353 (80°)	4435	0
300	3811	609
250	3322	1098
200	2922	1498
150	2610	1810
100	2388	2032

[1]) Pickering.

[2]) Bogojawlensky.

Absolute Temperatur	Schmelzwärme in Kal. Q	Freie Energie in Kal. A
50	2254·5	2165·5
20	2217	2202·9
10	2211·8	2208·2
5	2210·5	2209·6
0	2210·0	2210·0

Die Kurven (S. 250) stellen den Verlauf von Q und A graphisch dar.

Wie ersichtlich, haben die zwei Kurven in der Nähe des absoluten Nullpunktes eine gemeinsame Tangente parallel der Temperaturachse; ferner treffen sich die Kurven auf der Ordinatenachse und verlaufen symmetrisch dieser Tangente gegenüber, dem fundamentalen Nernstschen Theorem:

$$\lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dQ}{dT} = 0$$
$$\text{für } T = 0$$

gemäss, welches den Berechnungen von Q und A zugrunde liegt.

Anwendung der Nernstschen Theorie auf Benzol.

Die ganze Art und Weise der Anwendung entspricht in fast jeder Einzelheit der beim Naphthalin, und wir können uns deshalb kürzer fassen. Wir setzen:

$$\lambda_{0\,\text{Flüssig}} = 9120 \text{ Kal.}; \; \varepsilon_{\text{Flüssig}} = 0{\cdot}0228; \; C = 2{\cdot}91.$$

Die folgende Tabelle ermöglicht den Vergleich zwischen den mit Hilfe dieser Konstanten aus Gleichung (1) berechneten Dampfdruckwerten und den Mittelwerten aus den Beobachtungen von Regnault und Young:

Dampfdrucke von flüssigem Benzol.

Temperatur	Berechnet in mm Hg	Gefunden in mm Hg
$-10°$	14·81	14·83
0	26·70	26·51
10	45·90	45·34
20	75·60	75·14
30	119·80	119·25
40	183·40	182·35
50	272·00	270·17
60	391·70	389·34
70	549·50	547·41
80	752·70	752·74
90	1007·80	1014·40
100	1322·50	1342·20
110	1702·50	1746·20
120	2254·30	2236·80

Die Abweichung bis auf einen Druck von 1014·4 mm erreicht nie 1 % und beträgt selbst bei einem Drucke von 2236·8 mm, d. h. drei Atmosphären nur 4 %.

Mit Hilfe des Wertes $C = 2{\cdot}91$ und der Gleichung (1) findet man für λ_{0Fest} und ε_{Fest} die Werte 10060 Kal., resp. 0·0105, die, wie die folgende Tabelle zeigt, eine Reihe berechneter Dampfdruckwerte liefert, die eine befriedigende Übereinstimmuug mit den gefundenen Werten vom Verfasser, Regnault und Ferche zeigen.

Dampfdrucke von festem Benzol.

Temperatur	Berechnet in mm *Hg*	Gefunden in mm *Hg*	
— 77·5°	0·014	0·018	(*Verfasser*)
— 20	5·74	5·79	(*Regnault*)
— 10	12·49	12·92	„
0	25·60	25·31	„
		24·42	(*Ferche*)
5	35·87	34·65	„

Fig. 2.

Die Berechnung des Schmelzpunktes liefert eine weitere Prüfung der so gewonnenen Konstanten.

Nach Gleichung (1) haben wir:

$$T_{\text{Schmelzpunkt}} = \sqrt{\frac{\lambda_{0\text{Fest}} - \lambda_{0\text{Flüssig}}}{\varepsilon_{\text{Flüssig}} - \varepsilon_{\text{Fest}}}}$$

$$= \sqrt{\frac{10060 - 9120}{0{\cdot}0228 - 0{\cdot}0105}}$$

$$= 276{\cdot}4^0.$$

Der beobachtete Schmelzpunkt ist 278·4°.

Berechnung der Verdampfungswärme, der Schmelzwärme und der spezifischen Wärme des Dampfes.

Eine weitere Kontrolle liefert die Berechnung von λ nach Gleichung (4).

Für flüssiges Benzol haben wir den folgenden Vergleich:

Temperatur	λ gefunden	λ berechnet
0°	8434[1]) Kal.	8373 Kal.
	8502 „	
30	7980[2]) „	8063 „
80	7268 „	7363 „

Die Abweichungen schwanken zwischen 1 % und 1·5 %.

Die Verdampfungswärme des festen Benzols ist nicht direkt gemessen worden. Aber aus den Dampfdruckmessungen von Ferche für das Temperaturintervall 0 bis 5·4° lässt sich die Verdampfungswärme zu 10600 Kal. berechnen. Dagegen liefert Gleichung (4) den Wert 10220 Kal.

Für die molekulare Schmelzwärme bei 5·4° fand Tammann 2278 Kal., Ferche 2354 Kal. und Fischer 2346 Kal. Das Mittel aus den drei Werten ist 2326 Kal. Der Unterschied zwischen den zwei berechneten Verdampfungswärmen liefert den Wert 1900 Kal. Mit Rücksicht darauf, dass die Schmelzwärme so klein ist, ist die Übereinstimmung zufriedenstellend. Es scheint aber, dass die Gleichung (4) nicht so genau für das feste wie für das flüssige Benzol gilt.

Schmelzwärme Q und Änderung der freien Energie A für Benzol.

Wie beim Naphthalin hat man:

$$Q = Q_0 + T^2 (\varepsilon_{\text{Flüssig}} - \varepsilon_{\text{Fest}}) \text{ und:}$$

$$A = Q_0 - T^2 (\varepsilon_{\text{Flüssig}} - \varepsilon_{\text{Fest}}).$$

---

[1]) Aus den Messungen Regnaults.

[2]) Griffiths und Marshall, Phil. Mag [5] **41**, 1 (1896).

Die folgende Tabelle zeigt die Werte von Q und A, berechnet für das Temperaturintervall zwischen dem Schmelzpunkt 5·4° und dem absoluten Nullpunkt.

Die angegebenen Kurven (S. 250) stellen den Verlauf von Q und A graphisch dar.

Absolute Temperatur	Schmelzwärme in Kal. Q	Änderung der freien Energie in Kal. A
278·4	1900	0
250·0	1710	170
200	1430	450
150	1217	663
100	1063	817
50	970·75	909·25
20	944·9	935·1
10	941·23	938·77
5	940·31	939·69
0	940	940

Eine weitere Prüfung der so gewonnenen Konstanten für flüssiges und festes Benzol liefert die Berechnung der spezifischen Wärme des Dampfes. Differentiation von Gleichung (4) liefert $\frac{d\lambda}{dT}$ und damit $C_v + R - C_0$, worin C_v die Molekularwärme des Dampfes bei konstantem Volumen, C_0 die des flüssigen Benzols bedeutet. Hieraus lässt sich mit Hilfe der experimentell bestimmten Werte von C_0 die spezifische Wärme des Dampfes berechnen. Die folgende Tabelle gibt die Resultate der Berechnung wieder (pro g-Substanz).

Flüssig.

Temp.	C_p gef.	C_p ber.	C_0	
0°	0·2234[1])	0·203	0·317[2])	0·313
			0·310[3])	
10	0·2335[1])	0·226	0·347[2])	
			0·332[3])	
			0·340[4])	

Zusammenfassung.

Als Resultate der vorliegenden Arbeit sind anzuführen:

1. Die „Durchströmungsmethode“ und die damit verknüpfte Methode zur Bestimmung der überführten Menge der organischen Substanz durch Verbrennung hat sich trotz zahlreicher Fehlerquellen bis auf einen

[1]) Nach Wiedemann.
[2]) Nach Ferche.
[3]) Nach Fischer.
[4]) Nach De Heen und Derupts.

Dampfdruck von 0·005 mm *Hg* bewährt. Die Methode ist besonders zu empfehlen für die Bestimmung von Dampfdrucken, die innerhalb der Grenzen 1 mm bis 0·02 mm liegen.

2. Die Nernstsche Dampfdruckformel:

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4{\cdot}571\, T} + \frac{3{\cdot}5}{R} \log T - \frac{\varepsilon\,.\,T}{4{\cdot}571} + C$$

hat sich beim flüssigen Toluol (bei einer Änderung des Dampfdruckes im Verhältnis von 1 : 150000), flüssigen und festen Naphthalin, flüssigen und festen Benzol (bei einer Änderung des Dampfdruckes im Verhältnis von 1 : 2000) gut bewährt.

3. Die Konstanten λ_0 und ε stehen in der von Nernst aufgestellten Beziehung zur Verdampfungswärme und Schmelzwärme (nur beim festen Benzol tritt eine merkliche Abweichung auf).

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Nernst, für die Anregung zu dieser Arbeit und ihm, sowie Herrn Prof. Dr. Bodenstein für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Bücherschau.

Die Lebensvorgänge in Pflanzen und Tieren. Versuch einer Lösung der physiologischen Grundfragen von J. Fischer. 83 S. Berlin, Friedländer & Sohn 1908. Preis M. 3.—.

Die Kritik befindet sich dieser Arbeit gegenüber in wunderlicher Lage. Der Verfasser ist mit dem physikalisch-mathematischen Rüstzeug der Thermodynamik gut vertraut, und wenn man ihm seine Prämisse zugibt, dass die Organismen Wärmemotoren sind, bzw. chemische Energie aus thermischer zu bilden vermögen, dann sieht alles auf den ersten Blick ziemlich ordentlich aus. Mit der Voraussetzung aber hapert es. Schon der erste Satz: „Die Pflanzen verarbeiten Wärme, die sie aus der Sonnenstrahlung absorbieren", muss beanstandet werden, ebenso die alsbald folgende Darlegung, dass die Assimilation ein thermochemischer, nicht photochemischer Vorgang sei, und dass „Lichtstrahlen lediglich sichtbare Wärmestrahlen" seien. Und liest man gar: „Die Wärme braucht hier (nämlich bei den Pflanzen) überhaupt nicht in sichtbarer Gestalt aufzutreten, denn die Pflanzen können auch Wärme, die ihnen durch Leitung zugeführt wird, verarbeiten, worauf beispielsweise die ganze Treibhauskultur beruht", so kann man den Verdacht nicht abweisen, dass es dem Verfasser an instinktiver Berücksichtigung des zweiten Hauptsatzes gebricht. Denn in der wasserdampfgesättigten Atmosphäre eines Treibhauses wird man schwerlich irgendwo das Wärmegefälle nachweisen können, das zur Umwandlung der Wärme unbedingt notwendig ist. Ausserdem ist bekanntlich die Warmhauskultur ohne Licht unmöglich; tatsächlich beruht sie auf der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperaturerhöhung.

Bei weiterer Durchsicht stellen sich vielfach ähnliche Gemenge von richtigen Kenntnissen und falschen, bzw. bedenklichen Anwendungen heraus. So soll S. 60 der Nutzeffekt des arbeitenden Muskels berechnet werden, wozu eine Höchsttemperatur von 39° angenommen wird. Da für den arbeitenden Gesamtorganismus ein Nutzeffekt von 6% als physiologisch nachgewiesen angenommen wird (über die Berechtigung dieser Wahl soll hier nicht gestritten werden), so muss der Kondensator 20° haben; bei einer Umgebungstemperatur von 30° sollte daher der Nutzeffekt höchstens 3% betragen können. Und dies setzt noch eine ideale Umwandlung voraus. Hier scheint der Verfasser mit physiologischen Tatsachen in Konflikt zu geraten. Es ist ja bereits mehrfach von den Physiologen versucht worden, den Muskel als thermodynamische Maschine aufzufassen, z. B. von R. Engelmann, aber diese Forscher sind alle an der Unmöglichkeit gescheitert, die erforderlichen grossen Temperaturunterschiede nachzuweisen oder glaubhaft zu machen.

So wird man also auch die Arbeit des Verfassers als missglückt anzusehen haben. Man kann sich den psychologischen Vorgang ganz wohl vorstellen, durch den ein solches Produkt entsteht. Durch ein gelegentliches Aperçu, vielleicht in einem Gespräche, vielleicht beim Lesen, steigt der fragliche Gedanke ins Bewusstsein. Er wirkt dort mit dem Gefühl des schöpferisch Erzeugten und assimiliert nun alle vorhandene Kenntnis zu seinen Gunsten. Der geübte Forscher, der da weiss, dass es mit solchen Gedanken geht, wie mit den Körnern im Gleichnis

vom Sämann, dass nämlich die wenigsten zur Entwicklung fähig sind, lässt alsdann die Kritik eintreten, und wenn er einsieht, dass es wieder einmal nichts ist, so legt er ihn zu den übrigen und schaut nach einem bessern Einfall aus. Auf den Anfänger macht aber die subjektive Originalität des Gedankens einen so grossen Eindruck, dass er ihn nicht kritisiert, sondern ihn unter allen Bedingungen durchzuführen bestrebt ist. Hier ist der Punkt, der das Genie vom gewöhnlichen Sterblichen unterscheidet: beim Genie ist der Gedanke richtig, beim andern nicht.

Und so muss sich der Verfasser auch damit trösten, dass ihm seine subjektiven Entdeckerfreuden, die er bereits genossen hat, niemand nehmen kann, wenn es auch objektiv nichts ist. *W. O.*

Feste Lösungen und Isomorphismus von G. Bruni. VI + 130 S. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft 1908. Preis M. 4.—, geb. M. 5.—.

Der Verfasser hat sich durch seine langjährigen experimentellen und theoretischen Arbeiten, die ihn zu einem der ersten Vertreter der gegenwärtig allgemein anerkannten Anschauungen gemacht hatten, eine solche Sicherheit und Autorität auf dem vorliegenden Gebiete erworben, dass man eine zusammenfassende Bearbeitung von seiner Hand mit vollem Vertrauen entgegennehmen kann. Es handelt sich in dem vorliegenden Schriftchen, das aus einem in Breslau gehaltenen Vortrage entstanden ist, dieser Entstehungsgeschichte gemäss nicht sowohl um eine erschöpfende Darstellung aller Einzelheiten, als vielmehr um eine Übersicht in grossen Zügen, in welcher die Hauptsachen stark hervortreten, und die Einzelheiten nur als Belege herangezogen sind. Offenbar ist dies eine Form der Darstellung, die den meisten Fachgenossen die willkommenere sein wird, da die Anzahl derjenigen, die etwa wegen eigener experimenteller Forschungen die Gesamtheit des Bekannten zu wissen nötig haben, viel kleiner ist, als derjenigen, die höchstens die Zeit für eine allgemeine Durchsicht zusammenbringen können.

Die Darstellung ist, entsprechend der Gelegenheit, frisch und anregend, und die persönlich-gemütliche Anteilnahme des Verfassers an den behandelten Gegenständen macht sich überall wohltuend geltend. Der Inhalt zerfällt in zwei grosse Abschnitte: Bildungsweise und Natur der festen Lösungen und Beziehungen zwischen Kristallform, chemischer Konstitution und Bildung von Mischkristallen; letzterer ist in zwei Kapitel untergeteilt: Kristallform und chemische Konstitution, und Kristallform und Bildung fester Lösung. Während der erste Teil in des Referenten Lehrbuch bereits eine ausführliche Behandlung gefunden hatte, ist der zweite in hohem Masse persönliches Produkt des Verfassers, dem man hier mit besonderem Interesse folgen wird. *W. O.*

Wissen und Können. Sammlung von Einzelschriften aus reiner und angewandter Wissenschaft, herausgegeben von B. Weinstein. Leipzig, J. A. Barth 1908 ff.

In gutwirkender Druckausstattung und solidem Einband werden hier dem naturwissenschaftlichen Leserkreise wohlfeile Bücher (rund M. 5.— der Band) angeboten, die auf dem unabsehbaren Gebiete der freien und angewandten Wissenschaft (worunter naturgemäss Naturwissenschaft im weitern Sinne verstanden ist) ohne besondere Systematik belehren sollen. Hierbei sind ernste Leser ins Auge gefasst, welche die Fähigkeit und Neigung intellektuellen Geniessens besitzen, d. h. die in der Klarheit der Darstellung die höchste Kunst des wissenschaftlichen Vortrages zu erkennen und zu würdigen verstehen.

Bücherschau.

Die Lebensvorgänge in Pflanzen und Tieren. Versuch einer Lösung der physiologischen Grundfragen von J. Fischer. 83 S. Berlin, Friedländer & Sohn 1908. Preis M. 3.—.

Die Kritik befindet sich dieser Arbeit gegenüber in wunderlicher Lage. Der Verfasser ist mit dem physikalisch-mathematischen Rüstzeug der Thermodynamik gut vertraut, und wenn man ihm seine Prämisse zugibt, dass die Organismen Wärmemotoren sind, bzw. chemische Energie aus thermischer zu bilden vermögen, dann sieht alles auf den ersten Blick ziemlich ordentlich aus. Mit der Voraussetzung aber hapert es. Schon der erste Satz: „Die Pflanzen verarbeiten Wärme, die sie aus der Sonnenstrahlung absorbieren“, muss beanstandet werden, ebenso die alsbald folgende Darlegung, dass die Assimilation ein thermochemischer, nicht photochemischer Vorgang sei, und dass „Lichtstrahlen lediglich sichtbare Wärmestrahlen“ seien. Und liest man gar: „Die Wärme braucht hier (nämlich bei den Pflanzen) überhaupt nicht in sichtbarer Gestalt aufzutreten, denn die Pflanzen können auch Wärme, die ihnen durch Leitung zugeführt wird, verarbeiten, worauf beispielsweise die ganze Treibhauskultur beruht“, so kann man den Verdacht nicht abweisen, dass es dem Verfasser an instinktiver Berücksichtigung des zweiten Hauptsatzes gebricht. Denn in der wasserdampfgesättigten Atmosphäre eines Treibhauses wird man schwerlich irgendwo das Wärmegefälle nachweisen können, das zur Umwandlung der Wärme unbedingt notwendig ist. Ausserdem ist bekanntlich die Warmhauskultur ohne Licht unmöglich; tatsächlich beruht sie auf der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperaturerhöhung.

Bei weiterer Durchsicht stellen sich vielfach ähnliche Gemenge von richtigen Kenntnissen und falschen, bzw. bedenklichen Anwendungen heraus. So soll S. 60 der Nutzeffekt des arbeitenden Muskels berechnet werden, wozu eine Höchsttemperatur von 39° angenommen wird. Da für den arbeitenden Gesamtorganismus ein Nutzeffekt von 6% als physiologisch nachgewiesen angenommen wird (über die Berechtigung dieser Wahl soll hier nicht gestritten werden), so muss der Kondensator 20° haben; bei einer Umgebungstemperatur von 30° sollte daher der Nutzeffekt höchstens 3% betragen können. Und dies setzt noch eine ideale Umwandlung voraus. Hier scheint der Verfasser mit physiologischen Tatsachen in Konflikt zu geraten. Es ist ja bereits mehrfach von den Physiologen versucht worden, den Muskel als thermodynamische Maschine aufzufassen, z. B. von R. Engelmann, aber diese Forscher sind alle an der Unmöglichkeit gescheitert, die erforderlichen grossen Temperaturunterschiede nachzuweisen oder glaubhaft zu machen.

So wird man also auch die Arbeit des Verfassers als missglückt anzusehen haben. Man kann sich den psychologischen Vorgang ganz wohl vorstellen, durch den ein solches Produkt entsteht. Durch ein gelegentliches Aperçu, vielleicht in einem Gespräche, vielleicht beim Lesen, steigt der fragliche Gedanke ins Bewusstsein. Er wirkt dort mit dem Gefühl des schöpferisch Erzeugten und assimiliert nun alle vorhandene Kenntnis zu seinen Gunsten. Der geübte Forscher, der da weiss, dass es mit solchen Gedanken geht, wie mit den Körnern im Gleichnis

vom Sämann, dass nämlich die wenigsten zur Entwicklung fähig sind, lässt alsdann die Kritik eintreten, und wenn er einsieht, dass es wieder einmal nichts ist, so legt er ihn zu den übrigen und schaut nach einem bessern Einfall aus. Auf den Anfänger macht aber die subjektive Originalität des Gedankens einen so grossen Eindruck, dass er ihn nicht kritisiert, sondern ihn unter allen Bedingungen durchzuführen bestrebt ist. Hier ist der Punkt, der das Genie vom gewöhnlichen Sterblichen unterscheidet: beim Genie ist der Gedanke richtig, beim andern nicht.

Und so muss sich der Verfasser auch damit trösten, dass ihm seine subjektiven Entdeckerfreuden, die er bereits genossen hat, niemand nehmen kann, wenn es auch objektiv nichts ist. *W. O.*

Feste Lösungen und Isomorphismus von G. Bruni. VI + 130 S. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft 1908. Preis M. 4.—, geb. M. 5.—.

Der Verfasser hat sich durch seine langjährigen experimentellen und theoretischen Arbeiten, die ihn zu einem der ersten Vertreter der gegenwärtig allgemein anerkannten Anschauungen gemacht hatten, eine solche Sicherheit und Autorität auf dem vorliegenden Gebiete erworben, dass man eine zusammenfassende Bearbeitung von seiner Hand mit vollem Vertrauen entgegennehmen kann. Es handelt sich in dem vorliegenden Schriftchen, das aus einem in Breslau gehaltenen Vortrage entstanden ist, dieser Entstehungsgeschichte gemäss nicht sowohl um eine erschöpfende Darstellung aller Einzelheiten, als vielmehr um eine Übersicht in grossen Zügen, in welcher die Hauptsachen stark hervortreten, und die Einzelheiten nur als Belege herangezogen sind. Offenbar ist dies eine Form der Darstellung, die den meisten Fachgenossen die willkommenere sein wird, da die Anzahl derjenigen, die etwa wegen eigener experimenteller Forschungen die Gesamtheit des Bekannten zu wissen nötig haben, viel kleiner ist, als derjenigen, die höchstens die Zeit für eine allgemeine Durchsicht zusammenbringen können.

Die Darstellung ist, entsprechend der Gelegenheit, frisch und anregend, und die persönlich-gemütliche Anteilnahme des Verfassers an den behandelten Gegenständen macht sich überall wohltuend geltend. Der Inhalt zerfällt in zwei grosse Abschnitte: Bildungsweise und Natur der festen Lösungen und Beziehungen zwischen Kristallform, chemischer Konstitution und Bildung von Mischkristallen; letzterer ist in zwei Kapitel untergeteilt: Kristallform und chemische Konstitution, und Kristallform und Bildung fester Lösung. Während der erste Teil in des Referenten Lehrbuch bereits eine ausführliche Behandlung gefunden hatte, ist der zweite in hohem Masse persönliches Produkt des Verfassers, dem man hier mit besonderem Interesse folgen wird. *W. O.*

Wissen und Können. Sammlung von Einzelschriften aus reiner und angewandter Wissenschaft, herausgegeben von B. Weinstein. Leipzig, J. A. Barth 1908 ff.

In gutwirkender Druckausstattung und solidem Einband werden hier dem naturwissenschaftlichen Leserkreise wohlfeile Bücher (rund M. 5.— der Band) angeboten, die auf dem unabsehbaren Gebiete der freien und angewandten Wissenschaft (worunter naturgemäss Naturwissenschaft im weitern Sinne verstanden ist) ohne besondere Systematik belehren sollen. Hierbei sind ernste Leser ins Auge gefasst, welche die Fähigkeit und Neigung intellektuellen Geniessens besitzen, d. h. die in der Klarheit der Darstellung die höchste Kunst des wissenschaftlichen Vortrages zu erkennen und zu würdigen verstehen.

Von den bereits recht zahlreichen Einzelbänden liegen dem Berichterstatter die Bändchen 1, 4, 11 und 12 vor. Nr. 1, Die Energie, hat er selbst geschrieben und so schliesst die durch bald ein Vierteljahrhundert festgehaltene Regel, die eigenen Bücher an dieser Stelle nicht anzuzeigen, weitere Darlegungen darüber aus; vielleicht wird die Angabe gestattet sein, dass es sich um eine geschichtliche Darstellung der Entwicklung dieses Begriffes seit der griechischen Naturphilosophie handelt. Band 4 bringt die Radiotelegraphie von O. Nairz, Bd. 11 die elektrische Arbeitsübertragung von demselben Verfasser. Beide Werke sind sachgemäss und anschaulich geschrieben und nehmen auf die Geringfügigkeit naturwissenschaftlicher Kenntnisse, welche das humanistische Gymnasium für ausreichend zur allgemeinen Bildung erachtet, gebührend Rücksicht. Bd. 12, Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen von Chr. Ries wendet sich dagegen an den ausgebildeten Physiker, indem es einen Gegenstand behandelt, dessen Entwicklung der neuesten Zeit angehört, und der daher in den Lehrbüchern noch überall zu kurz zu kommen pflegt. Es wird behandelt: die Wirkung des Lichtes auf selbständige Entladungen; die lichtelektrische Zerstreuung; die lichtelektrischen Erscheinungen an Metallen in Elektrolyten; die Wirkung des Lichtes auf die elektrische Leitfähigkeit von Körpern und Erregung einer elektromotorischen Kraft; die magnetischen Wirkungen des Lichtes.

Von diesen Kapiteln wird insbesondere das dritte und vorletzte die Aufmerksamkeit der Physikochemiker auf sich ziehen, denn in diesen Erscheinungen liegt eines der allergrössten technischen Probleme verborgen, mit denen sich unsere Enkel und Grossenkel herumzuschlagen haben werden. Wenn nämlich wegen Erschöpfung der zugänglichern Lager die Steinkohle nicht mehr eine wohlfeile Energiequelle darstellen wird, so tritt die Notwendigkeit ein, auf die Benutzung der täglichen Sonnenstrahlung zurückzugehen. Und soviel man jetzt voraussehen kann, würde alsdann die Konstruktion eines photoelektrischen Apparates, der durch Sonnenlicht betrieben wird und statt der chemischen Energie, wie die Pflanzen, elektrische mit ihrer fast unbeschränkten Umwandlungsfähigkeit liefert, die wünschenswerteste Lösung des Problems darstellen. Bedenkt man, dass der Nutzungskoeffizient der Pflanzen gegenüber der Strahlung in der Gegend eines Hundertstel bleibt, so sieht man alsbald, dass bereits ein ziemlich unvollkommener derartiger Apparat sehr grosse Dienste leisten könnte.

Von so weitgehenden Perspektiven hält sich die Darstellung des Verfassers allerdings fern, denn sie beschränkt sich auf eine gewissenhafte und systematische Berichterstattung des Vorhandenen. Dass eine solche einen besondern Wert in einem Gebiete hat, das wie das vorliegende überall noch der wissenschaftlichen Klärung harrt, braucht nicht besonders hervorgehoben zu werden. *W. O.*

Über die Wärmekapazität von Metallen und Metallverbindungen.

Von

Hermann Schimpff.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 10. 09.)

Inhalt:

Einleitung.

Über die spezifische Wärme von Legierungen sind bisher Bestimmungen ausgeführt worden von Regnault (1841), Person (1849), Spring (1875), Beketoff (1879), Mazotto (1881), Louguinin (1882), Schüz (1892), Voigt (1893), P. Bachmetjeff und Wascharoff (1893), Laborde (1896), Behn (1898), Tilden (1900), Richter (1908). Die genannten Beobachter, die bis auf wenig Ausnahmen den Gültigkeitsbereich des Gesetzes von Neumann und Kopp verfolgten, wählten die Konzentration der Metallkomponenten vollkommen willkürlich, wie es ja auch nicht anders zu erwarten ist, da über die Zusammensetzung der Legierungen noch zu wenig bekannt war. Erst in letzter Zeit ist die Frage nach der Struktur der Legierungen durch die grosse Reihe der metallographischen Untersuchungen im wesentlichen aufgeklärt, wodurch man in die Lage versetzt ist, mit Sicherheit zu entscheiden, ob eine Legierung aus Kristalliten der ursprünglichen Metalle, Verbindungen derselben oder Mischkristallen besteht. Man kann somit jetzt die Konzentration der einzelnen Komponenten in der Legierung planmässig und nach bestimmten Gesichtspunkten wählen.

Ich habe nun auf die Anregung hin von Herrn Professor Tammann eine Reihe von Metallverbindungen in bezug auf ihre Wärmekapazität untersucht. Gerade die Verbindungen wurden gewählt, da sie unter allen Gliedern einer Legierungsreihe unbedingt die grösste Bedeutung hinsichtlich der Wärmekapazität besitzen. Denn naturgemäss wird die Abweichung vom Koppschen Gesetz, falls eine solche in

irgend einer Legierungsreihe auftritt, ihr Maximum für die Konzentration der Verbindung annehmen. Die spezifische Wärme zwischen dieser und den einzelnen Komponenten lässt sich aber wohl mit Sicherheit als linear annehmen, und es ist so — vorausgesetzt, dass keine Mischkristalle auftreten — durch die Bestimmung der Wärmekapazität der auftretenden Verbindungen auch die Wärmekapazität für alle sonst möglichen Konzentrationsverhältnisse zweier Metalle gegeben. Um einen guten Vergleich zwischen dem beobachteten und dem nach der Mischungsregel berechneten Werte durchführen zu können, sind neben den Verbindungen auch die spezifischen Wärmen der in ihnen enthaltenen Metalle für dieselben Temperaturen bestimmt worden.

Beobachtungsmaterial.

Metalle.

Für die bei meinen Versuchen verwandten Metalle liegen fast durchweg Analysen aus frühern Arbeiten des Institutes für physikalische Chemie vor. Die folgenden Angaben bringen eine Übersicht:

Mg[1]. An Beimengungen sind enthalten ca. 0·06 % *Si* und ca. 0·08 % *Al* und *Fe*.

Al[2]. 98·74 % *Al*; 0·25 % *Fe*; 0·42 % *Si*; 0·23 % *Cu*.

Si I ca. 99·2 % *Si*.

Si II[3]. 92·48 % *Si*; 1·74 % *Al*; 6·08 % *Fe*.

Cr[4]. 98·97 % *Cr*; 0·67 % *Fe*; 0·30 % $Cr_2O_3 + SiO_2$.

Fe[5]. Beimengungen: 0·07 % *C*; 0·09 % *Si*; 0·08 % *Mn*; 0·01 % *P*; 0·015 % *S*; 0·023 % *Cu*.

Ni I rein.

Ni II[6]. 97·9 % *Ni*; 1·5 % *Co*; 0·6 % *Fe*.

Co[7]. 98·04 % *Co*; 1·62 % *Ni*; 0·17 % *Fe*; 0·04 Rückstand.

Sb[8] rein.

---

[1] Das *Mg* wurde in gleicher Weise wie alle übrigen Metalle bei der Bestimmung der spezifischen Wärme direkt in die Flüssigkeit im Kalorimeter gebracht. Das *Mg* überzog sich dabei in Übereinstimmung mit den Angaben Behns (Drud. Ann. 1 [1900]) mit einer sehr dünnen, durch Wägung nicht nachweisbaren Oxydschicht. Der Fall, dass das *Mg* „pilzartig überzogen und rinnenartig angefressen" wäre, wie Brunner (Diss. Zürich 1906) bei der Anfangstemperatur + 180° fand trat für die hier beobachteten Temperaturen zwischen — 190° und + 100° kein einziges Mal auf.
Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, 400 (1906).

[2] Zeitschr. f. anorg. Chemie **58**, 154 (1908).

[3] Zeitschr. f. anorg. Chemie **61**, 40 (1909).

[4] Zeitschr. f. anorg. Chemie **55**, 7 (1907).

[5] Zeitschr. f. anorg. Chemie **55**, 386 (1907).

[6] Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, 58 (1906).

[7] Zeitschr. f. anorg. Chemie **59**, 293 (1908).

[8] Zeitschr. f. anorg. Chemie **55**, 1 (1907).

Au (Feingold) nahezu rein.
Pb[1]) rein.
Bi[1]) „
Cu[2]). 99·91 % *Cu*; 0·02 % *Fe*.
Zn[3]) rein.
Ag „
Sn[1]) „

Um für die Untersuchung der Metalle die gleichen äussern Bedingungen wie bei den Verbindungen zu erhalten, wurden alle diejenigen, welche eine mechanische Bearbeitung erlitten hatten, vor dem Versuch zu einem Regulus zusammengeschmolzen.

Metallverbindungen.

Die Metallverbindungen standen mir zum Teil von frühern metallographischen Arbeiten des Instituts für physikalische Chemie her zur Verfügung. Die übrigen wurden an der Hand der Schmelzdiagramme hergestellt. Als Ausgangsmaterial für die Verbindungen wurden die oben angeführten Metalle verwandt. Dabei ist zu erwähnen, dass *NiSi*, Ni_2Si und Mg_2Si das nahezu reine *Si*, Cu_3Si *Si* mit einem Gehalt von 98·12% *Si*, *FeSi* das 92·48%ige *Si* enthalten. Der hohe Eisengehalt des letztern wurde bei der Bestimmung der Gewichtsverhältnisse der einzelnen Komponenten in *FeSi* in Rechnung gesetzt. Ferner wurde für die Herstellung des Ni_2Mg das reine *Ni* verwandt, für die übrigen Verbindungen das *Co* haltige *Ni*.

Um über den Reinheitsgrad der Verbindungen Gewissheit zu erlangen, wurden die Reguli mikroskopisch untersucht. Über die Struktur der Reguli mögen die folgenden Angaben einen Überblick geben. Die in Klammern angegebenen Zahlen bedeuten dabei die nach der Formel verlangten Konzentrationen, welche der betreffende Regulus auch besass, wenn der Formel die Bezeichnung „reine Verbindung“ hinzugefügt ist.

* $CuMg_2$[4]) (43·38 % *Mg*) reine Verbindung.
Cu_2Mg[4]) (83·93 % *Cu*) „ „
* Cu_3Al[5]) (87·6 % *Cu*) „ „
* *CuAl*[5]) (70·12 % *Cu*). Der Regulus enthält 70 % *Cu* und ist fast vollkommen homogen. In den dunkel geätzten Kristalliten der Verbindung *CuAl* sieht man ganz geringe Mengen dunkler Punkte, die wahrschein-

Die mit * bezeichneten Verbindungen entstammen frühern metallographischen Arbeiten.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **59**, 293 (1908).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **53**, 216 (1907).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **52**, 30 (1907).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 1 (1908).
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 113 (1908).

lich Reste des gesättigten Mischkristalles *d* sind, und helle Strukturelemente der Verbindung $CuAl_2$, die noch nicht in Wechselwirkung mit *d* getreten sind.

$CuAl_2$[1]) (53·99 % *Cu*) reine Verbindung.

Cu_3Sb[2]) (61·35 % *Cu*) „ „

Cu_2Sb[2]) (51·42 % *Cu*) „ „

*Cu_3Si[3]) (87·04 % *Cu*). Der Regulus enthält 87·4 % *Cu* und besteht nahezu aus der reinen Verbindung

$AgMg$[4]) (81·59 % *Ag*) reine Verbindung.

Ag_3Al[5]) (7·72 % *Al*) „ „

Ag_2Al[5]) (11·15 % *Al*) „ „

Ag_3Sb[6]) (72·93 % *Ag*) „ „

*$AuMg_3$[7]) (72·96 % *Au*). Die Legierung besteht fast vollständig aus polyedrisch begrenzten Kristallen $AuMg_3$, zwischen denen sich geringe Mengen eines zweiten Strukturelementes ($AuMg_2$) finden.

*$AuMg_2$[7]) (80·19 % *Au*). Die Legierung besteht aus der noch nach dem Ätzen völlig strukturlosen Masse der Verbindung $AuMg_2$, die nur vereinzelt minimale Einschlüsse des Eutektikums ($AuMg_3 + AuMg_2$) enthält.

*$AuMg$[8]) (89·03 % *Au*). Der Regulus besteht fast ausschliesslich aus der reinen Verbindung.

$MgZn_2$[9]) (84·3 % *Zn*) reine Verbindung.

* Al_3Mg_4[10]) (54·51 % *Mg*) nahezu reine Verbindung.

Mg_3Sb_2[11]) (76·7 % *Sb*) reine Verbindung.

Ni_2Mg[12]) (82·6 % *Ni*). Der Regulus enthält ganz geringe Mengen des Eutektikums ($Ni_2Mg + Ni$).

* Mg_2Si[13]) (63·17 % *Mg*. Der Regulus enthält 63 % *Mg*. Grosse Silicidkristalle, die durch etwas stärkere Linien getrennt sind. Die Gegenwart des Eutektikums ($Mg_2Si + Si$) ist nicht mehr sicher zu erkennen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 113 (1908).
[2]) Chem. Zentralblatt (1905).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **53**, 216 (1907).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, 400 (1906).
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **46**, 49 (1905).
[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 133 (1906).
[7]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 169 (1909).
[8]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 169 (1909).
[9]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, 77 (1906).
[10]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 225 (1905).
[11]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, 87 (1906). Sb_2Mg_3 zerfällt an feuchter Luft und wurde deshalb für die Versuche mit einer Kollodiumhaut überzogen. Das Gewicht der Kollodiumhaut betrug 0·0660 g. Ihre spez. Wärme wurde zwischen 17° und 100° zu 0·233, zwischen 17° und — 79° zu 0·080 gefunden und mit diesen Werten bei der Bestimmung der spez. Wärme des Sb_2Mg_3 in Rechnung gesetzt. Zwischen 17° und — 190° ist das Kollodium nicht untersucht worden, da hier sein Einfluss auf den für Sb_2Mg_3 erhaltenen Wert der spez. Wärme innerhalb der Fehlergrenzen des Versuches liegt.
[12]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **57**, 61 (1908).
[13]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **61**, 46 (1909).

* $ZnSb$[1]) (65 % Sb) reine Verbindung.
Co_2Sn[2]) (49·79 % Co). Abgerundete Polyeder der Verbindung Co_2Sn, die durch etwas stärkere Linien getrennt sind.
* Ni_3Sn[3]) (59·67 % Ni). Der Regulus enthält 60 % Ni und besteht aus grossen, homogenen Polygonen, getrennt durch feine Grenzlinien, die nur bei starker Vergrösserung zu bemerken sind.
* $CoSb$[2]) (67·14 % Sb). Grosse Polyeder der Verbindung $CoSb$, die durch feine Linien voneinander getrennt sind.
* Sb_2Cr[4]) (82·2 % Sb). Es machen sich zum Teil Umhüllungen bemerkbar.
* $SbCr$[4]) (69·76 % Sb) reine Verbindung.
$FeSi$[5]) (66·37 % Fe). Der Regulus enthält 60·29 % Fe und 41·45 % des Fe-haltigen Si, ca. 90 % der reinen Verbindung.
Ni_2Si[6]) (80·57 % Ni) reine Verbindung.
$NiSi$[6]) (67·46 % Ni) reine Verbindung.

Neben den mikroskopischen Untersuchungen liegen für die Verbindungen zum Teil noch analytische Bestimmungen der Konzentration vor, welche hier wiedergegeben werden:

$AuMg_3$[7])	(72·96 % Au)	73·6 % Au.
$AuMg_2$[7])	(80·19 % Au)	80·11 % Au.
$AuMg$[7])	(89·03 % Au)	88·74 % Au.
Al_3Mg_4[8])	(54·51 % Mg)	54·91 % Mg.
Ni_2Mg	(82·6 % Ni)	83·42 % Ni.
$CoSb$	(67·14 % Sb)	66·41 % Sb.

Experimenteller Teil.

Versuchsmethode.

Die Bestimmung der Wärmekapazität der Metalle, resp. Metallverbindungen wurde nach der Mischungsmethode ausgeführt, und zwar für drei Temperaturintervalle, 17° bis 100°, 17° bis —79°, 17° bis —190°. Die dabei erhaltenen Werte sind in Kalorien ausgedrückt, und zwar ist ihrer Berechnung die spez. Wärme des Wassers bei 17° als Einheit zugrunde gelegt.

Die zu untersuchenden Metalle wurden im Erhitzungsapparat, resp. im Kältebade auf bestimmte Temperaturen gebracht und dann in das

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43,** 182 (1905); **49,** 384 (1906).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **59,** 293 (1908).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **57,** 34 (1908).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **55,** 7 (1907).
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **47,** 163 (1905).
[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **47,** 163 (1905).
[7]) Loc. cit.
[8]) Loc. cit.

Kalorimetergefäss übergeführt. Das Kalorimeter selbst war fest aufgestellt, um das bei seiner Bewegung leicht vorkommende Verspritzen des Kalorimeterinhaltes zu vermeiden.

Bei den einzelnen Versuchen wurden die Temperaturen des Kalorimeters nach Möglichkeit so gewählt, dass sie sich vor dem Einwurf etwas unterhalb, nach dem Temperaturausgleich etwas oberhalb der Zimmertemperatur befanden, oder umgekehrt. Zur Bestimmung des

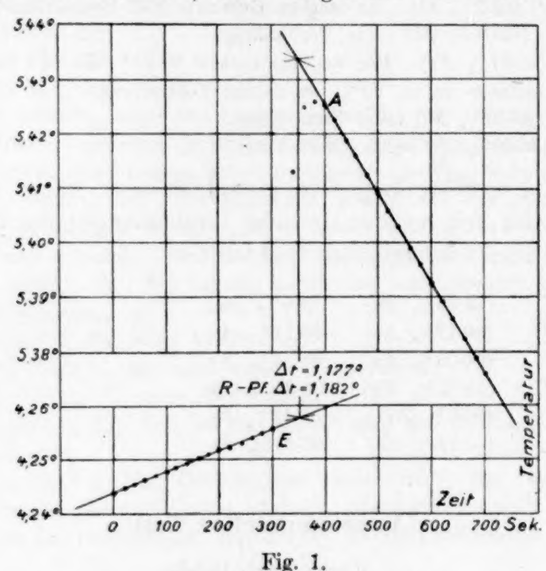


Fig. 1.

Temperaturanstieges im Kalorimeter wurde die Temperatur etwa 15 mal vor und 20 mal nach dem Einwurf des Regulus (E) von 20 zu 20 Sekunden abgelesen. Die einzelnen Ablesungen wurden dann in grossem Massstabe in Millimeterpapier eingetragen. 1 mm der Temperaturachse entsprach dabei 0·001°, 1 mm der Zeitachse 10 Sekunden. Die Zeit zwischen dem Einwurf des Regulus (E) und dem Wiederauftreten eines ganz regelmässigen Ganges der Temperatur im Kalorimeter (A) wurde halbiert und hierfür die Differenz Δt der aus den beiden Perioden extrapolierten Temperaturen bestimmt. Δt stellt den wahren Temperaturanstieg dar.

Der Bestimmung des Temperaturanstieges liegt also zugrunde, dass man sich die Erwärmung des Kalorimeterinhaltes durch den Regulus auf einen Zeitpunkt zusammengedrängt denkt. Die angewandte Methode gibt eine hinreichende Genauigkeit, falls der Gang der Temperatur nicht allzu gross ist, und falls die Zeit zwischen E und A nur verhältnis-

mässig kurz ist. Beide Bedingungen sind bei den vorliegenden Versuchen erfüllt. Die Änderung der Temperatur in der Vor- und Nachperiode überstieg pro 20 Sekunden selten 0·005°, nur in Ausnahmefällen erreichte sie 0·01°, und der regelmässige Temperaturgang in der Nachperiode begann durchschnittlich schon 1·5 Minuten, spätestens 2 Minuten nach dem Einwurf. In einer Reihe von Fällen habe ich den Temperaturanstieg auch nach der Regnault-Pfaundlerschen Korrektionsformel berechnet, um mich der Genauigkeit der durch graphische Extrapolation gefundenen Werte zu vergewissern. In allen Fällen, sowohl im Gebiete 17° bis 100°, wie in dem von 17° bis —79° und 17° bis —190°, lag die Abweichung zwischen 0·3% und 0·5%, und zwar waren die Werte nach Regnault-Pfaundler stets um diesen Betrag grösser. Es würde sich also ein um 0·3% bis 0·5% stets zu kleiner Wert ergeben. Dieser Fehler ist aber dadurch beseitigt, dass der Wasserwert des Kalorimeters empirisch bestimmt ist, die Abweichung von 0·3% bis 0·5% also auch hierin enthalten sein muss. Tatsächlich ergab die annähernde Berechnung des Wasserwertes des Kalorimeters plus Wasserinhalt den Wert 103·3, während aus der empirischen Bestimmung im Mittel 103·754 folgte, also ein Wert, der um 0·45% grösser als der berechnete ist. Die graphische Bestimmung des Temperaturanstieges kann somit im Maximum nur einen Fehler von 0·15% verursachen. Hinsichtlich einer derartig geringen Abweichung im Maximum ist die zeitraubende Berechnung nach Regnault-Pfaundler wohl wenig angebracht. Da ich fast 300 Bestimmungen der spez. Wärme ausgeführt habe, würde für mich die Berechnung des Temperaturanstieges nach der Korrektionsformel einen Zeitverlust von mindestens einem Monat bedeuten, und dieser Zeitverlust findet keineswegs ein Äquivalent in der grössern Genauigkeit von 0·15% im Maximum, ein Wert, der überdies innerhalb der Fehlergrenzen des Versuchs liegt.

Apparate.

Kalorimeter. Das Kalorimeter bestand aus einem sehr dünnen Kupferblech und wog 16·627 g. Entsprechend der durchschnittlich zur Verfügung stehenden Substanzmenge von 10 bis 20 g waren die Dimensionen so gewählt, dass es 100 ccm Wasser fasste. Die Berechnung des Wasserwertes des Kalorimeters zugleich mit dem des eintauchenden Teils des Thermometers und des Rührers, wobei das Gewicht des Lötmetalles schätzungsweise in Rechnung gesetzt wurde, ergab rund 3·3. Da der Wasserwert aber durch Rechnung stets nur näherungsweise gefunden wird, und der darin enthaltene Fehler nur bei Verwendung

grosser Wassermengen vernachlässigt werden darf, so habe ich seinen wahren Wert empirisch bestimmt, unter Zugrundelegung von 0·0560[1]) für die spez. Wärme des *Ag* zwischen 17° und 100°. Für den Wasserwert nebst Kalorimeterinhalt ergab sich aus fünf Beobachtungen:

	103·792
	103·896
	103·575
	103·837
	103·670
Mittel:	103·754

Der Wasserwert, unter Abzug des Kalorimeterinhaltes, ist also gleich 3·754. Der verhältnismässig grosse Unterschied von 0·454 lässt sich, wie bereits erwähnt, wohl auf die graphische Interpolationsmethode zurückführen. Das Kupfergefäss stand auf Korkschneiden in einem als Schutzhülle dienenden Blechzylinder, dessen Wände mit glänzendem Nickelpapier[2]) bedeckt waren. Umgeben war der Zylinder wieder von einem konstant temperierten grössern Wasserbade, dessen äussere Gefässwände ebenfalls mit Nickelpapier beklebt waren. Die Mischflüssigkeit im Kalorimeter wurde gut durchgerührt mittels eines Rührers aus Kupferblech. Sein kurzer Stiel aus Messing war zur Handhabung mit einer Schnur verbunden.

Heizapparat. Die Erwärmung auf 100° fand in einem einem Liebigschen Kühler ähnlichen Messingapparat statt. Der Regulus wurde in die innere 2 cm weite und 40 cm hohe Röhre gebracht, welche auf beiden Seiten durch Korke dicht verschlossen wurde. Der obere Kork hielt das zur Bestimmung der Badtemperatur dienende Thermometer und ein kapillares Rohr, durch welches ein den Regulus tragender dünner Seidenfaden geführt war. Durch den die Messingröhre umgebenden Raum strömte Wasserdampf. Zum Schutz gegen Wärmeverlust war das Ganze in Packwatte gebettet und mit Asbestpappe umgeben. Ein Rückflusskühler führte den kondensierten Wasserdampf in das Siedegefäss wieder zurück. Es wurde so eine gute Zirkulation des Wasserdampfes und dadurch eine sehr konstante Temperatur erzielt. Die vom Wasserdampf durchströmten Röhren waren ebenfalls mit Watte umgeben, die Kochflasche selbt mit einem Asbestzylinder.

Kühlapparat. Um die Reguli auf tiefe Temperaturen abzukühlen, wurden sie in ein 2·5 cm weites Rohr von dünnem Glase gebracht und

[1]) 0·0560 entspricht dem Mittelwert der mir von fünf Beobachtern vorliegenden Angaben über die spez. Wärme des Silbers (siehe Tabelle 2).

[2]) Bezogen von der galvanischen Metallpapierfabrik Aktiengesellschaft, Berlin.

dann in das Kältebad gestellt, welches sich in einem Dewarschen Gefäss befand. Als Kühlflüssigkeiten dienten ein dünner Brei von fester Kohlensäure mit Äther und flüssige Luft. Da die Temperatur des Regulus selbst nicht genau zu messen war, sondern nur die des Bades, so ist die letztere für jeden einzelnen Versuch bestimmt worden. Für Kohlensäure lag sie fast durchweg in den engen Grenzen zwischen —78·8° und —79·2°, in nur wenigen Fällen stieg sie etwas höher, doch nicht über —77·5°. Das Schwanken zwischen —78·8° und —79·2° ist wohl dem wechselnden Atmosphärendruck zuzuschreiben, der Grund für die grössere Abweichung bis zu —77·5° ist darin zu suchen, dass die Kältemischung nicht genügende Mengen Äther enthielt. Für flüssige Luft schwankte die Temperatur durchschnittlich zwischen —189° und —191°, in einigen Ausnahmen, wo grössere Mengen des tiefer siedenden Stickstoffes aus der Flüssigkeit verdampft waren, stieg sie bis zu —187°.

Thermometer. Um den Temperaturgang im Kalorimeter zu verfolgen, diente ein in 0·01° geteiltes Beckmannthermometer mit einem Intervall von 6°. Die Länge seiner Kapillare zwischen dem Quecksilbergefäss und dem Beginn der Skala betrug 20 cm. Etwa 2·5 cm tauchten bei den Versuchen mit in die Mischflüssigkeit. Infolge des herausragenden übrigen Teils zeigte sich eine Änderung in den Temperaturangaben mit wechselnder Zimmertemperatur. Um die Grössenordnung des Einflusses zu erkennen, wurde das Thermometer bei einer Zimmertemperatur von 18·0° in ein Wasserbad bis zu 2·5 cm der Kapillare getaucht. Dann wurde der die Kapillare umgebene Raum durch Bespritzen des Glasschutzrohres mit erwärmtem Wasser auf 30·0° gebracht. Die Quecksilberkuppe des Beckmannthermometers stieg bei verschiedenen Versuchen dieser Art im Mittel um 0·13°, also pro 1° Erhöhung der Zimmertemperatur um 0·0108°.

Für die Bestimmung der Wärmekapazität bildet dieser Übelstand am Beckmannthermometer in der Temperaturangabe eine doppelte Fehlerquelle. Einmal beeinflusst er den Temperaturanstieg im Kalorimeter, dann verursacht er einen falschen Wert für die Differenz der Anfangs- und Endtemperatur des Regulus. Im ersten Falle wird der Fehler durch Ausführung einer Vor- und Nachperiode eliminiert. Im zweiten Fall wird er nicht eliminiert und muss deshalb auf ein Minimum herabgedrückt werden, was nur durch Konstanthalten der Zimmertemperatur möglich ist.

Bei der Bestimmung der Wärmekapazität wurde deshalb grosser Wert darauf gelegt, im Zimmer eine konstante Temperatur zu erhalten.

Eine Änderung derselben während der Ausführung des Versuches trat daher nur selten ein. In keinem Fall überschritt sie 0·5°. Dem entspräche eine Differenz in den Angaben des Beckmannthermometers von der wahren Temperatur der Kalorimeterflüssigkeit um 0·0054°. Gegenüber der für den Regulus zu bildenden Differenz von etwa 80° kommt dieser Wert von 0·0054° durchaus nicht in Betracht.

Das im Erhitzungsgefäss benutzte Quecksilberthermometer war in 0·1 Grade geteilt. Der richtige Gang der Messinstrumente wurde von Zeit zu Zeit festgestellt durch Vergleich mit einem in 0·2 Grade geteiltes Stabthermometer, das von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeicht war.

Als Messinstrument für tiefe Temperaturen diente ein in 0·5 Grade geteiltes und ebenfalls von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichtes Toluolthermometer. Bei allen drei Thermometern konnte durch Schätzung leicht auf $^1/_{10}$ der Teilung abgelesen werden.

Die Ausführung des Versuches.

Der zu untersuchende Regulus wurde an einem Seidenfaden[1]) befestigt und in das Erwärmungsrohr gebracht, so, dass er das in der Mitte desselben befindliche Quecksilbergefäss des Thermometers berührte. Etwa eine Stunde wurde er hier auf konstanter Temperatur gehalten. Der Erwärmungsapparat war bis auf die Erhitzungsflamme an einem einfachen Drehgestell befestigt. Er befand sich bis zur Ausführung des Versuches in einer Entfernung von fast 2 m von dem Kalorimeter, von dem er überdies durch eine zwischengestellte Holzwand getrennt war. Bei Ausführung der Beobachtung wurde die Zwischenwand zunächst entfernt, dann wurde die den Regulus enthaltende Röhre unten geöffnet und durch eine schnelle Drehung über das Kalorimeter geführt, so dass der Regulus an dem Seidenfaden hineingelassen werden konnte. Der ganze Vorgang, bis der Drehapparat, welcher durch den Zug eines kleinen Gewichtes selbsttätig zurückbewegt wurde, seinen ursprünglichen Platz wieder einnahm, erforderte etwa 4 Sekunden. Die Zeitdauer von der Öffnung des Rohres bis zum Einsenken des Regulus in die Kalorimeterflüssigkeit betrug etwa 2 Sekunden. Um das Mass der Abkühlung während der Drehung zu prüfen, wurden einige Versuche mit unten geöffnetem Rohr des

[1]) Das Gewicht des in das Kalorimeter tauchenden Seidenfadens betrug 0·004 bis 0·005 g. Sein sehr geringer Wasserwert ist in dem empirisch bestimmten Wasserwert des Kalorimeters enthalten.

Erhitzungsgefässes und abgestellter Flamme ausgeführt. Es ergab sich, dass die Temperatur fast 50 Sekunden lang konstant blieb, worauf pro Sekunde etwa ein Abfall von 0·1° erfolgte.

Die Abkühlung des Regulus beim Durchgleiten der Luft ist zu vernachlässigen. Die Höhe der Luftschicht zwischen dem untern Ende des Erhitzungsrohres und der Oberfläche der Kalorimeterflüssigkeit betrug nur 4—5 cm und wurde etwa in dem zehnten Teil einer Sekunde durchlaufen. Behn[1]) hat für die durch schnelles Bewegen in der Luft hervorgerufene Temperaturänderung der Metalle Versuche ausgeführt. Er brachte einen Kupferzylinder mit eingeführtem Thermoelement auf — 186° und schwenkte ihn dann in der Zimmerluft. Auf diese Weise fand er pro Sekunde eine Temperaturerniedrigung von 0·3%, für die oben angegebene Zeit von 0·1 Sekunde also 0·03%. Für den Fall des Kupfers würde das bedeuten, dass der wahre Wert der mittlern Wärmekapazität 0·092528 betrüge, während wir unter Nichtberücksichtigung der durch die Überführung hervorgerufenen Temperaturerniedrigung 0·0925 erhielten. Die Abweichung ist also so geringfügig, dass sie bei den Bestimmungen der Wärmekapazität nicht in Betracht kommt.

Die durch die Rührwärme im Kalorimeter verursachte Steigerung der Temperatur wird durch die Vor- und Nachperiode eliminiert und ist deshalb nicht in Rechnung zu setzen.

Ein Einfluss des Erhitzungsapparates auf das Kalorimeter oder Thermometer im Augenblick, wo der Regulus eingetaucht wird, war wegen des Wärmeschutzes nicht zu erwarten. Um Gewissheit hierüber zu erlangen, wurde der Erhitzungsapparat in gleicher Weise, wie es bei der Ausführung des Versuches geschah, über das Kalorimeter gebracht, ohne jedoch den Regulus einzulassen. Eine Beeinflussung des Temperaturverlaufs konnte nicht bemerkt werden.

Für tiefe Temperaturen wurde das bereits von Behn[1]) angewandte Verfahren benutzt. Das Glasrohr, an dessen Boden sich der Regulus befand, war mit einem Gummistopfen luftdicht verschlossen. Für die Überführung des zu untersuchenden Metalles war dieses in gleicher Weise wie früher an einem Seidenfaden befestigt. Um eine etwaige Fehlerquelle durch die Kondensation von Wasserdampf auf dem Regulus zu vermeiden, war es von besonderer Wichtigkeit, auf Trockenheit des innern Rohres zu achten, vor allem auf vollkommene Trockenheit des Regulus selbst. Der letztere wurde deshalb vor jedem Versuch längere Zeit in einem Exsikkator gehalten, der mit Calciumchlorid, bzw. Phosphorpentoxyd gefüllt war. Die Kontrollversuche wurden in der Regel

[1]) Loc. cit.

an verschiedenen Tagen ausgeführt, um die Versuche möglichst unabhängig voneinander zu gestalten, sowohl hinsichtlich der Temperatur, als auch vom Zustand des Regulus. Eine Sicherheit für die Trockenheit gab das Aussehen des Regulus. Wenn Wasser in dem Rohr vorhanden war, so zeigten sich bei der Abkühlung auf -190^0 an dem Regulus geringe aber doch deutlich beobachtbare Mengen feiner Eisblumen. Ein etwaiger Niederschlag hätte danach bei den Versuchen deutlich bemerkt werden müssen.

Um den Regulus sicher auf die Temperatur des Bades zu bringen, wurde er $1^1/_2$ Stunden in dem Bade gehalten. Die Zeit ist nach den Angaben Behns gewählt, welcher unter denselben Versuchsbedingungen wie hier gleichzeitig Beobachtungen am Regulus und im Bade ausführte. Schon nach 1 Stunde fand er einen Temperaturausgleich bis auf weniger als $0.3^0/_0$.

Wegen des praktisch vollkommenen Ausgleiches der Temperatur in dem Regulus, sowie im Bade konnte das Toluolthermometer direkt in die Kühlflüssigkeit eingeführt werden. Es bietet diese Art der Temperaturmessung den grossen Vorteil, dass sich der ganze Flüssigkeitsfaden in der Kühlflüssigkeit befindet, eine unsichere Korrektion für den herausragenden Teil also wegfällt.

Die Überführung des Regulus geschah ohne besondere Vorrichtung. Das Dewarsche Gefäss, welches vor Beginn der Beobachtung in grösserer Entfernung vom Kalorimeterapparat stand, wurde nach Ausführung der Vorperiode in die Nähe desselben gebracht. Dann wurde der Stopfen geöffnet und der Regulus an dem Seidenfaden ins Kupfergefäss übergehoben, wonach das Kältebad wieder entfernt wurde. Die Zeitdauer der Überführung betrug fast genau 1 Sekunde. Als Korrektion für die Temperaturerhöhung des Regulus hierbei wurde der von Behn gegebene Wert von $0.3^0/_0$ verwandt. Während der schnellen Überführung liess sich ein Niederschlag auf dem Regulus infolge der Luftfeuchtigkeit nicht beobachten. Behn, der den Vorgang genau untersuchte, fand das Metall nach 20 Sekunden mit einem dichten Pelz von Eiskristallen bedeckt, während er noch nach 4 Sekunden keinen Niederschlag bemerken konnte. Eine Beeinflussung der Kalorimetertemperatur durch die sehr kurze Zeit währende Nähe des Kältebades erscheint ausgeschlossen, da das Kalorimeter etwas erhöht stand.

In die Kalorimeterflüssigkeit gebracht, bedeckte sich der Regulus mit einer dünnen Eisschicht, die bei gutem Rühren jedoch sogleich wieder verschwand, so dass ein merklicher Einfluss auf den Gang des Temperaturausgleichs nicht zustande kam. $1^1/_2$, spätestens 2 Minuten nach

dem Einwurf hatte sich bei den einzelnen Versuchen die Temperatur im Kolorimeter ausgeglichen, und man konnte wieder einen regelmässigen Lauf am Thermometer beobachten.

Die Ablesung des Beckmannschen Thermometers im Kalorimeter geschah aus geringer Entfernung durch ein Fernrohr, um eine Ungenauigkeit durch Auftreten der Parallaxe zu vermeiden.

Die Genauigkeit der Versuchsmethode.

Grössere Fehler in der Beobachtung können nach dem oben Gesagten als vermieden angesehen werden. Für die Genauigkeit der Resultate käme somit in erster Linie die Genauigkeit des Thermometers im Kalorimeter in Betracht. Die Angaben der übrigen Thermometer spielen daneben eine geringere Rolle, da die hier auftretenden Differenzen von den wahren Temperaturen bei erheblich grössern Werten in Anrechnung kommen. Nehmen wir als Genauigkeitsgrenze des Beckmannschen Thermometers $^1/_{100}$ Grad an, so würde dies für 1° Temperaturanstieg im Maximum 1% Fehler des wahren Wertes ausmachen. Durchschnittlich sind die Temperaturanstiege indessen höher. Nur in wenigen Fällen, beim *Pb*, *Bi*, *Au* und bei den Goldverbindungen, liegen sie etwas unterhalb eines Grades. Die erhaltenen Resultate weichen dementsprechend nur selten vom Mittelwerte bis zu 1% ab. Die durchschnittlichen Abweichungen, selbst unter Einrechnung der extremen, betragen für das Intervall 17° bis 100° 0·2% vom Mittel, für 17° bis — 79° 0·4% und für 17° bis — 190° 0·3%. Die auftretenden grössern Abweichungen sind durch mehrfache Bestimmung der Wärmekapazität zudem eliminiert. Mit voller Sicherheit lässt sich demnach annehmen, dass die Fehlergrenze bei der Bestimmung der Wärmekapazität reiner Metalle im Maximum 1%, für die Abweichungen der berechneten von der spezifischen Wärme der Metallverbindungen also im Maximum 2% beträgt.

Beobachtungsresultate.

Zusammenstellung der von verschiedenen Beobachtern gefundenen Resultate für die mittlere Wärmekapazität der Metalle.

Die von von mir erhaltenen Resultate für die mittlere Wärmekapazität der Metalle finden sich in Tabelle 1 zusammengestellt. Es sind die einzelnen Beobachtungen angegeben und aus diesen die Mittelwerte gebildet.

Um einen allgemeinen Überblick über die bisherigen Untersu-

Tabelle 1.

	Mittlere spezifische Wärme		
	17° bis 100°	17° bis — 79°	17° bis — 190°
Mg	0·2473	0·2276	0·2049
	0·2477	0·2296	0·2043
	0·2475	0·2279	0·2046
		0·2284	
Al	0·2175	0·1999	0·1704
	0·2171	0·1963	0·1688
	0·2173	0·1965	0·1696
		0·1976	
Si I	0·1758	0·1486	0·1161
	0·1768	0·1466	0·1172
	0·1754	0·1467	0·1166
	0·1760	0·1470	
Si II	0·1744		
	0·1746		
	0·1745		
Cr	0·1104	0·0980	0·0803
	0·1100	0·0980	0·0808
	0·1103	0·0980	0·0805
	0·1102		
Fe	0·1100		
	0·1096		
	0·1098		
Ni I	0·1093	0·0976	0·0829
	0·1091	0·0974	
	0·1092	0·0975	
Ni II	0·1085	0·0972	0·0830
	0·1083	0·0974	
	0·1084	0·0973	
Co	0·1028	0·0942	0·0816
	0·1032	0·0942	0·0820
	0·1030	0·0942	0·0818
Cu	0·0926	0·0880	0·0784
	0·0924	0·0889	0·0788
	0·0925	0·0872	0·0786
		0·0880	
Zn	0·0935	0·0884	0·0820
	0·0933	0·0888	0·0818
	0·0934	0·0886	0·0819
Ag	0·0560	0·0543	0·0507
		0·0545	0·0505
		0·0544	0·0506

	Mittlere spezifische Wärme		
	17° bis 100°	17° bis —79°	17° bis —190°
Sn	0·0556	0·0521	0·0489
	0·0556	0·0521	0·0487
	0·0556	0·0521	0·0488
Sb	0·0502	0·04800	0·04500
	0·0504	0·04878	0·04504
	0·0503	0·04798	0·04502
	0·0503	0·04825	
Au	0·03080	0·02972	0·02837
	0·03113	0·02964	0·02815
	0·03096	0·02968	0·02826
	0·03096		
Pt	0·03086	0·02923	0·02856
	0·03124	0·02915	0·02856
	0·03090	0·02919	0·02856
	0·03100		
Bi	0·03033	0·02919	0·02754
	0·03029	0·02860	0·02750
		0·02851	
	0·03031	0·02786	0·02752
		0·02854	

chungen der spezifischen Wärme zu erhalten, und gleichzeitig darüber, inwieweit die von mir gefundenen Werte mit früher veröffentlichten übereinstimmen, sind die Resultate einer Reihe von Beobachtern zusammengestellt worden (siehe Tabelle 2). Sie entstammen den Arbeiten von U. Behn[1]), W. A. Tilden[2]), H. E. Schmitz[3]), L. Schüz[4]), Watermann[5]), W. Bontschew[6]), Fr. W. Adler[7]), W. Gaede[8]), Robert Stücker[9]), Bartoli und Stracciati[10]), L. Forch und P. Nordmeyer[11]) Robert I. Brunner[12]), und H. Weber[13]), sowie in einigen

[1]) Wied. Ann. **66**, 237 (1898); Drud. Ann. **1**, 257 (1900).
[2]) Phil. Trans. **201** A, 37 (1903); **203**, 139 (1904).
[3]) Proc. Roy. Soc. (1903).
[4]) Wied. Ann. **46**, 177 (1892).
[5]) Fortschr. 1896, 333.
[6]) Diss. Zürich, 1900.
[7]) Diss. Zürich, 1902.
[8]) Diss. Freiburg i. B., 1902.
[9]) Wien. Ber. 1903, 114.
[10]) Beibl. 1905, 401.
[11]) Drud. Ann. **20**, (1906); Zeitschr. f. kompr. u. flüssige Gase **11**, 110 (1908).
[12]) Diss. Zürich 1906, 48. S.
[13]) Pogg. Ann. **154**, 367 (1875).

Ergänzungen den Landolt-Börnsteinschen Tabellen und einer tabellarischen Übersicht, welche Gaede für *Sb*, *Pb*, *Cd*, *Cu*, *Pt*, *Hg*, *Zn*, *Sn* zwischen 0° und 100° gibt. Soweit die Angaben aus der letztern stammen, sind sie auf das Temperaturintervall von 17° bis 100° umgerechnet worden. Ferner sind die Werte von Tilden, welche sich auf das Intervall 15° bis —182° beziehen, und die von Behn zwischen 18° und —186° für das Intervall 17° bis —190° umgeändert worden.

In der tabellarischen Übersicht findet man die mittlern Wärmekapazitäten der Metalle zwischen 17° und 100°, 17° und —79°, 17° und —190° in drei Kolumnen nebeneinander. Jede einzelne Kolumne gibt dann in drei Spalten die mittlern spezifischen Wärmen, ihre Abweichungen vom Mittel, ferner die Namen der Beobachter, von welchen die einzelnen Werte gefunden wurden. Das Mittel ist für das Intervall 17° bis 100°, wo ein sehr reichhaltiges Vergleichsmaterial vorliegt, aus der Gesamtheit der Resultate früherer Veröffentlichungen gezogen, und hiermit sind die von mir gefundenen Wärmekapazitäten verglichen worden. In den Intervallen 17° bis —79° und 17° bis —190°, wo nur sehr wenig Resultate anderer Beobachter vorliegen, ist das Mittel aus sämtlichen Werten gebildet, unter Einschluss der von mir selbst erhaltenen.

Im Temperaturintervall 17° bis 100° zeigen die von mir gefundenen Werte eine recht gute Übereinstimmung mit dem aus den verschiedenen Beobachtungen gezogenen Mittel. Ausser dem *Ag*, dessen spez. Wärme = 0,0560 als Ausgangswert in dieser Arbeit genommen wurde, habe ich im ganzen vierzehn Metalle untersucht. Die beiden Werte für *Ni* — *Ni* -rein und *Ni* 1·5% *Co* enthaltend — sind in der Übersicht zu einem vereinigt worden. In elf Fällen — *Mg*, *Al*, *Si*, *Ni*, *Sb*, *Au*, *Pb*, *Bi*, *Cu*, *Zn*, *Sn* — beträgt die durchschnittliche Abweichung 0·3%. *Ni*, *Pb*, *Bi* fallen genau mit dem Mittelwert zusammen. Die grösste Abweichung unter den genannten elf Metallen findet sich beim *Cu* mit 0·9%. Noch stärker weichen *Co* und *Cr* ab, *Co* um 3%, *Cr* um fast 5%. Die Ursache der genannten grössern Differenzen ist nicht deutlich zu ersehen. Der ausserordentliche Wert Maches für die mittlere Wärmekapazität des *Cr* lässt indessen mit viel Wahrscheinlichkeit auf Versuchsfehler schliessen, zumal die von Adler und von mir gefundenen Werte sich nur um 0·0008 unterscheiden, während Mache eine um 0·0115 grössere Zahl gibt. Beim *Co* und *Cu* spricht überdies sehr zugunsten meiner eigenen Beobachtungen, dass sie mit denen namhafter Forscher nahezu zusammenfallen. So beträgt das Mittel für *Cu* 0·0938, für *Co* 0·1061, während ich selbst 0·0925 und 0,0103 fand. Voigt gibt nun als Wärmekapazität des *Cu* 0·0923 an, Tilden für *Co* 0·103 03.

Tabelle 2.

Mittlere spez. Wärme der Metalle.

	17° bis 100°			17° bis −79°			17° bis −190°		
	Mittlere spez. Wärme	Abweichung vom Mittel	Beobachter	Mittlere spez. Wärme	Abweichung vom Mittel	Beobachter	Mittlere spez. Wärme	Abweichung vom Mittel	Beobachter
Mg	0·2495	+ 0·0006	*Brunner*	0·2311	+ 0·0003	*Brunner*	0·209	+ 0·0022	*Behn*
	0·2499	+ 0·0010	*Watermann*	0·233	+ 0·0022	*Behn*	0·2046	− 0·0022	*Sch.*
	0·246	− 0·0029	*Voigt*	0·2284	− 0·0024	*Sch.*	0·2068		
	0·250	+ 0·0011	*Behn*	0·2308					
	0·2492	+ 0·0003	*Stücker*						
	0·2489								
	0·2478	− 0·0011	*Sch.*						
Al	0·2199	+ 0·0023	*Bontschew*	0·195	− 0·0013	*Behn*	[0·1833		*Trowbridge*]
	0·2173	− 0·0003	*Trowbridge*	0·1976	+ 0·0013	*Sch.*	0·1718	+ 0·0022	*Behn*
	0·2236	+ 0·0060	*Watermann*	0·1963			0·1653	− 0·0043	*Tilden*
	0·2145	− 0·0031	*Voigt*				0·1719	+ 0·0023	*Schmitz*
	0·220	+ 0·0024	*Behn*				0·1696	0·0000	*Sch.*
	0·210	− 0·0076	*Tilden*				0·1696		
	0·2183	+ 0·0007	*Schmitz*						
	0·2176								
	0·2173	− 0·0003	*Sch.*						
Si	0·175	− 0·0020	*H. F. Weber*				[0·0876		*Forch* u. *Nordmeyer*]
	0·180	+ 0·0030	*Watermann*				0·1166		*Sch.*
	0·177								
	0·176	− 0·0010	*Sch.*						
Cr	0·1213	+ 0·0060	*Mache*				[0·088		*Forch* u. *Nordmeyer*]
	0·1094	− 0·0059	*Adler*				0·0805		*Sch.*
	0·1153								
	0·1102	− 0·0051	*Sch.*						

	17° bis 100°			17° bis — 79°			17° bis — 190°		
	Mittlere spez. Wärme	Abweichung vom Mittel	Beobachter	Mittlere spez. Wärme	Abweichung vom Mittel	Beobachter	Mittlere spez. Wärme	Abweichung vom Mittel	Beobachter
Ni	0·1086	— 0·0002	*Watermann*	0·0975	— 0·0002	*Tilden*	0·0826	— 0·0011	*Tilden*
	0·1084	— 0·0004	*Tilden*	0·0983	+ 0·0006	*Behn*	0·0851	+ 0·0014	*Behn*
	0·109	+ 0·0002	*Behn*	0·0974	— 0·0003	*Sch.*	0·0840	+ 0·0003	*Schmitz*
	0·1084	— 0·0004	*Voigt*	0·0977			0·0830	— 0·0007	*Sch.*
	0·1094	+ 0·0006	*Schmitz*				0·0837		
	0·1088								
	0·1088	0·0000	*Sch.*						
Co	0·1071	+ 0·0010	*Watermann*	0·0939	— 0·0002	*Tilden*	0·0812	— 0·0011	*Tilden*
	0·10303	— 0·0031	*Tilden*	0·0942	+ 0·0002	*Sch.*	0·0840	+ 0·0017	*Schmitz*
	0·10674	+ 0·0006	*Regnault*	0·0941			0·0818	— 0·0005	*Sch.*
	0·10795	+ 0·0018	*Schmitz*				0·0823		
	0·1061								
	0·103	— 0·0031	*Sch.*						
Sb	0·0507	+ 0·0002	*Watermann*	[0·0518		*Schüz*]	0·0470	+ 0·0010	*Behn*
	0·0497	— 0·0008	*Bunsen*	0·0484	+ 0·0001	*Behn*	0·0450	— 0·0010	*Sch.*
	0·0508	+ 0·0003	*Gaede*	0·0483	0·0000	*Sch.*	0·0460		
	0·0500	— 0·0005	*Behn*	0·0483					
	0·0520	+ 0·0015	*Lorenz*						
	0·0497	— 0·0008	*Naccari*						
	0·0508	+ 0·0003	*Schüz*						
	00·503	— 0·0002	*Pebalu.Jahn*						
	0·0505								
	0·0503	— 0·0002	*Sch.*						

	17° bis 100°			17° bis — 79°			17° bis — 190°		
	Mittlere spez. Wärme	Abweichung vom Mittel	Beobachter	Mittlere spez. Wärme	Abweichung vom Mittel	Beobachter	Mittlere spez. Wärme	Abweichung vom Mittel	Beobachter
Au	0·0316	+ 0·00044	*Watermann*						
	0·0316	+ 0·00044	*Violle*						
	0·0303	— 0·00086	*Voigt*						
	0·03116								
	0·03096	— 0·00020	*Sch.*						
Pb	0·0311	+ 0·0001	*Watermann*	[0·0294		*Schüz*]	[0·0305	+ 0·0004	*Forch* u. *Nordmeyer*]
	0·0316	+ 0·0006	*Schüz*	0·0300	+ 0·0004	*Behn*	0·0296	+ 0·0001	*Behn*
	0·0310	0·0000	*Behn*	0·0292	— 0·0004	*Sch.*	0·0293	— 0·0006	*Schmitz*
	0·0304	— 0·0006	*Schmitz*	0·0296			0·0286		*Sch.*
	0·0309	— 0·0001	*Bartoli* u. *Stracciati*				0·0292		
	0·0305	— 0·0005	*Stücker*						
	0·0310	0·0000	*Lorenz*						
	0·0316	+ 0·0006	*Tomlinson*						
	0·0306	— 0·0004	*Spring*						
	0·0305	— 0·0005	*Naccari*						
	0·0311	+ 0·0001	*Kirchhoff* u. *Hansemann*						
	0·0309	— 0·0001	*Joly*						
	0·0309	— 0·0001	*Jaeger* u. *Diesslhorst*						
	0·0310	0·0000	*Gaede*						
	0·0310								
	0·0310	0·0000	*Sch.*						
Bi	0·0304	+ 0·0001	*Voigt*	[0·0300		*Schüz*]			
	0·0304	+ 0·0001	*Watermann*	0·0285		*Sch.*			
	0·0302	— 0·0001	*Stücker*						
	0·0303								
	0·0303	0·0000	*Sch.*						

	17° bis 100°			17° bis — 79°			17° bis — 190°		
	Mittlere spez. Wärme	Abweichung vom Mittel	Beobachter	Mittlere spez. Wärme	Abweichung vom Mittel	Beobachter	Mittlere spez. Wärme	Abweichung vom Mittel	Beobachter
Cu	0·0938	+ 0·0005	*Tomlinson*	[0·0903		*Schüz*]	[0·0868		*Trowbridge*]
	0·0940	+ 0·0007	*Trowbridge*	0·0883	+ 0·0002	*Behn*	0·0798	+ 0·0006	*Schmitz*
	0·0930	— 0·0003	*Behn*	0·0880	— 0·0001	*Sch.*	0·0792	0·0000	*Behn*
	0·0936	+ 0·0003	*Schmitz*	0·0881			0·0786	— 0·0006	*Sch.*
	0·0931	— 0·0002	*Schüz*				0·0792		
	0·0923	— 0·0010	*Voigt*						
	0·0933	0·0000	*Bède*						
	0·0932	— 0·0001	*Bartoli* u. *Stracciati*						
	0·0922	— 0·0010	*Lorenz*						
	0·0936	+ 0·0003	*Naccari*						
	0·0947	+ 0·0014	*Watermann*						
	0·0927	— 0·0006	*Zakrzewski*						
	0·0930	— 0·0003	*Gaede*						
	0·0933								
	0·0925	— 0·0008	*Sch.*						
Zn	0·0931	— 0·0009	*Schmitz*	[0·0951		*Schüz*]	0·0839	+ 0·0008	*Behn*
	0·0940	0·0000	*Bunsen*	0·0893	+ 0·0004	*Behn*	0·0836	+ 0·0005	*Schmitz*
	0·0940	0·0000	*Gaede*	0·0886	— 0·0003	*Sch.*	0·0819	— 0·0012	*Sch.*
	0·0940	0·0000	*Behn*	0·0889			0·0831		
	0·0943	+ 0·0003	*Tomlinson*						
	0·0934	— 0·0006	*Naccari*						
	0·0955	+ 0·0015	*Watermann*						
	0·0934	— 0·0006	*Kirchhoff* u. *Hansemann*						
	0·0946	+ 0·0006	*Joly*						
	0·0936	— 0·0004	*Jaeger* u. *Diesselhorst*						
	0·0940								
	0·0934	— 0·0006	*Sch.*						

	17° bis 100°			17° bis −79°			17° bis −190°		
	Mittlere spez. Wärme	Abweichung vom Mittel	Beobachter	Mittlere spez. Wärme	Abweichung vom Mittel	Beobachter	Mittlere spez. Wärme	Abweichung vom Mittel	Beobachter
Ag	0·0559	− 0·0001	*Schmitz*	0·0544	− 0·0002	*Behn*	0·0512	− 0·0001	*Schmitz*
	0·0563	+ 0·0003	{*Bartoli* u. *Stracciati*	0·0550	+ 0·0004	*Tilden*	0·0518	+ 0·0005	*Behn*
	0·0561	+ 0·0001	*Bunsen*	0·0544	− 0·0002	*Sch.*	0·0516	+ 0·0003	*Tilden*
	0·0560	0·0000	*Behn*	0·0546			0·0506	− 0·0007	*Sch.*
	0·0558	− 0·0002	*Tilden*				0·0513		
	0·0560 0·0560	0·0000							
Sn	0·0556	+ 0·0002	*Schüz*	[0·0541		*Schüz*]	[0·0530		{*Forch* u. *Nordmeyer*]
	0·0556	+ 0·0002	{*Bartoli* u. *Stracciati*	0·0518	− 0·0002	*Behn*	0·0497	+ 0·0002	*Schmitz*
	0·0545	− 0·0009	*Watermann*	0·0521	+ 0·0001	*Sch.*	0·0500	+ 0·0005	*Behn*
	0·0552	− 0·0002	*Voigt*	0·0520			0·0497	+ 0·0002	*Tilden*
	0·0561	+ 0·0007	*Bunsen*				0·0488	− 0·0007	*Sch.*
	0·0550	− 0·0004	*Behn*				0·0495		
	0·0557	+ 0·0003	*Tilden*						
	0·0555	+ 0·0001	*Lorenz*						
	0·0562	+ 0·0008	*Tomlinson*						
	0·0544	− 0·0010	{*Jaeger* u. *Diesselhorst*						
	0·0552	− 0·0002	*Gaede*						
	0·0554 0·0556	+ 0·0002	*Sch.*						

Im Temperaturgebiete 17° bis —79° liegen zum Vergleiche Beobachtungen von Behn, Tilden und Schüz, für *Mg* ausserdem von Brunner vor. Die spez. Wärmen nach Schüz sind erheblich grösser sowohl als die von Behn und Tilden wie auch die von mir gefundenen. Für *Pb* gibt Schüz zwar einen Wert an, der nur um 0,7% grösser ist als mein eigener, in den übrigen Fällen aber — *Sb*, *Bi*, *Cu*, *Zn*, *Sn* — sind die spez. Wärmen nach Schüz durchschnittlich um 5% höher. Die Wärmekapazität des *Sb* ist nach Schüz zwischen 20° und —78° sogar grösser als zwischen 20° und 100°. Vermutlich liegen hier Versuchsfehler vor. Zum Teil werden hier die Abweichungen vielleicht schon dadurch erklärt, dass Schüz von einer genauen Korrektion des Temperaturanstieges beim Versuch absah und lediglich den Rumfordschen Kunstgriff anwendete. Ich habe in der Tabelle die Resultate von Schüz mit angegeben, einen Vergleich habe ich aber nur mit den Werten von Behn und Tilden, sowie dem Werte von Brunner für *Mg* durchgeführt. Von den in der Tabelle angegebenen Metallen sind neun — *Mg*, *Al*, *Ni*, *Sb*, *Pb*, *Cu*, *Zn*, *Ag*, *Sn* — von Behn, drei — *Ni*, *Co*, *Ag* — von Tilden hinsichtlich der Wärmekapazität untersucht. Meine Resultate fallen mit denen Behns durchschnittlich bis auf ein 1% zusammen, mit denen Tildens bis auf 0,4%. Leider stehen nur in drei Fällen — *Mg*, *Ni*, *Ag* — gleichzeitig Untersuchungen meherer Beobachter zum Vergleich. Für *Mg* fand ich die Wärmekapazität um 2% kleiner als das Mittel von Brunner und Behn. Die spez. Wärme des *Ni* und *Ag* ist von Behn und Tilden bestimmt worden. In beiden Fällen liegt der von mir gefundene Wert denen der beiden andern Beobachter sehr nahe, beim *Ni* schliesst er sich auf 0,1% dem Werte Tildens an, beim *Ag* fällt er mit demjenigen von Behn zusammen.

Im Temperaturintervall 17° bis —190° sind Bestimmungen der Wärmekapazität der Metalle ausgeführt von Behn, Tilden, Schmitz, Trowbridge, Forch und Nordmeyer. Ich habe den Vergleich beschränkt auf Behn, Tilden und Schmitz, da deren Resultate wenigstens annähernd einander nahe liegen, während die der übrigen Forscher ganz erheblich grössere Werte annehmen. Trowbridge hat *Al* und *Cu* untersucht, seine Resultate übersteigen die von mir gefundenen um etwa 9%. Durchschnittlich um 8% grösser sind auch die Werte von Forch und Nordmeyer für *Cr*, *Pb* und *Sn*. Auffallend ist daher, dass sie für die Wärmekapazität des *Si* einen Wert fanden, der etwa um 30% kleiner ist als der, welcher sich aus meinen Messungen ergibt. Leider steht keine andere Beobachtung zur Verfügung, die zum

Vergleich herangezogen werden könnte. Die grossen Abweichungen in den Angaben von Trowbridge, sowie von Forch und Nordmeyer lassen sich wohl auf Versuchsfehler dieser Beobachter zurückführen. Trowbridge nahm bei seinen Bestimmungen die Temperatur der flüssigen Luft nach längerm Sieden zu $-181,4^0$ an und brachte das zu untersuchende Metall direkt in die flüssige Luft. Forch und Nordmeyer massen an der flüssigen Luft den Gewichtsverlust durch Verdampfung vor und nach dem Einbringen des Metalls und bestimmten auf diese Weise die Wärmekapazität. Sie geben selbst an, dass diese Methode mit einem einseitigen Fehler behaftet ist, da im Augenblick des Einführens des warmen Körpers ein heftiges Wallen stattfindet, womit eine Vergrösserung der verdampfenden Oberfläche verbunden ist. Es kam den genannten Forschern darauf an, eine mit einfachen Hilfsmitteln durchführbare Methode zu schaffen, welche da von Vorteil ist, wo es sich um eine rasche, wenn auch weniger genaue Messung der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen handelt.

Von den in der Tabelle angegebenen Metallen sind neun — *Mg*, *Al*, *Ni*, *Sb*, *Pb*, *Cu*, *Zn*, *Ag*, *Sn* — von Behn, acht — *Al*, *Ni*, *Co*, *Pb*, *Cu*, *Zn*, *Ag*, *Sn* — von Schmitz, fünf — *Al*, *Ni*, *Co*, *Ag*, *Sn* — von Tilden untersucht worden. Ihre Werte weichen durchschnittlich um 2,4%, resp. 1,6% und 1,5% von meinen Resultaten ab, und zwar sind sämtliche Werte von Behn und Schmitz grösser, die von Tilden teils — *Ag*, *Sn* — grösser, teils — *Al*, *Ni*, *Co* — kleiner. Die beste Übereinstimmung zeigt sich also mit Tilden. In vier Fällen — *Co*, *Pb*, *Cu*, *Zn* — treffen zwei frühere Beobachtungen zusammen. Die von mir gefundene Wärmekapazität für *Co* liegt zwischen den Werten der betreffenden beiden Forscher, die Wärmekapazität des *Pb*, *Cu*, *Zn* ausserhalb derselben, durchschnittlich um etwa 1,2% vom Mittel aller Werte. Vier Metalle — *Al*, *Ni*, *Ag*, *Cu* — sind gleichzeitig von Behn, Schmitz und Tilden untersucht. Innerhalb der Werte dieser Forscher liegt der von mir gefundene in zwei Fällen — *Al*, *Ni* —, in den beiden andern Fällen — *Ag*, *Sn* — sind meine Resultate um etwa 1,4% kleiner als das Mittel aller Beobachtungen.

Die Abhängigkeit der Wärmekapazität der Metalle von der Temperatur.

Um einen Überblick über die Abhängigkeit der Wärmekapazität der Metalle von der Temperatur zu bekommen, habe ich die wahren Werte derselben von 50^0 zu 50^0 durch Interpolation bestimmt. Ich habe der Berechnung die spez. Wärme bei $+17^0$ zugrunde gelegt, da sie

in Anbetracht dessen, dass alle Messungen von $+17^0$ an genommen sind, den höchsten Grad der Genauigkeit besitzt.

Die mittlere spez. Wärme zwischen 17^0 und t^0 c_{17}^t wird in der gebräuchlichsten Form durch den Ausdruck dargestellt:

$$c_{17}^t = A + B(t-17) + C(t-17)^2.$$

Man erhält daraus die Wärmemenge Q, welche nötig ist, um die Temperatur des Metalles von 17^0 auf t^0 zu erhöhen.

$$Q = c_{17}^t (t-17)$$

$$Q = A(t-17) + B(t-17)^2 + C(t-17)^3$$

und durch Differentiation hieraus die wahre spez. Wärme für die Temperatur t.

$$c_t = \frac{dQ}{dt} = A + 2B(t-17) + 3C(t-17)^2$$

c_{17}^t ist für drei Intervalle, 17^0 bis 100^0, 17^0 bis -79^0, 17^0 bis -190^0, bekannt. Es bestehen somit für jedes Metall drei Gleichungen mit drei Unbekannten, aus denen die Konstanten A, B, C berechnet werden können. Durch Einsetzen in die Potenzreihe ergeben sich die Werte für c_t.

Die angewandte Formel für c_{17}^t gibt den Verlauf der Wärmekapazität nur innerhalb der untersuchten Temperaturgebiete mit hinreichender Genauigkeit wieder. Für alle übrigen Temperaturen verliert sie ihre Bedeutung, eventuell wird sogar schon bei der Annäherung an die Grenzen der untersuchten Intervalle eine Abweichung der wahren Werte von den berechneten eintreten. Man muss sich deshalb bei der Berechnung der Wärmekapazität auf Temperaturen zwischen -150^0 und $+50^0$ beschränken. Innerhalb dieses Gebietes lässt sich mit Sicherheit annehmen, dass die gefundenen Grössen der Wirklichkeit entsprechen.

Zwischen $+50^0$ und -150^0 ist $\frac{dc}{dt} = 2B + 6C(t-17)$ für alle untersuchten Metalle positiv, die spez. Wärme wächst also mit steigender Temperatur. Eine Ausnahme von dieser Regel würde nach den bisherigen Erfahrungen nur das in flüssigem Zustande sich befindliche Hg machen. Der zweite Differentialquotient $\frac{d^2c}{dt^2} = 6C$ ist dagegen in der Regel negativ. Die Folge davon ist, dass die Änderung der spez. Wärme mit der Temperatur am grössten bei tiefen Temperaturen ist, während sie bei der Annäherung an 0^0 schon merklich abnimmt. Einen negativen Wert für die Konstante C und somit für $\frac{d^2c}{dt^2}$ besitzen zwi-

Tabelle 3.

Die Konstanten für die Berechnung der wahren spez. Wärmen.

	A	*B*	*C*
Mg	0·241455	+ 0·0001029498	— 0·0000003628
Al	0·211902	+ 0·0001049093	— 0·0000004804
Si I	0·165428	+ 0·0001584310	— 0·0000003742
Cr	0·106896	+ 0·0000649106	— 0·0000003024
Ni I	0·105501	+ 0·0000630567	— 0·0000002228
Ni II	0·105000	+ 0·0000596571	— 0·0000002252
Co	0·100563	+ 0·0000469026	— 0·0000002113
Cu	0·091996	+ 0·0000228545	— 0·0000002022
Zn	0·092055	+ 0·0000256067	— 0·0000001133
Ag	0·055932	+ 0·0000079568	— 0·0000000860
Sn	0·054234	+ 0·0000192573	— 0·0000000338
Sb	0·049815	+ 0·0000108005	— 0·0000000597
Au	0·030517	+ 0·0000069642	— 0·0000000189
Pb	0·030032	+ 0·0000103569	+ 0·0000000157
Bi	0·029462	+ 0·0000215923	+ 0·0000000733

Tabelle 4.

Wahre spez. Wärme der Metalle.

	— 150°	— 100°	— 50°	0°	+ 50°
Mg	0·1767	0·2025	0·2228	0·2376	0·2471
Al	0·1367	0·1676	0·1914	0·2079	0·2173
Si I	0·0812	0·1130	0·1392	0·1597	0·1747
Cr	0·0599	0·0793	0·0941	0·1044	0·1102
Ni I	0·0658	0·0316	0·0941	0·1032	0·1089
Ni II	0·0662	0·0818	0·0940	0·1028	0·1082
Co	0·0672	0·0809	0·0914	0·0988	0·1030
Cu	0·0674	0·0783	0·0862	0·0910	0·0928
Zn	0·0740	0·0814	0·0871	0·0911	0·0934
Ag	0·0461	0·0505	0·0537	0·0557	0·0562
Sn	0·0450	0·0483	0·0512	0·0536	0·0554
Sb	0·0412	0·0448	0·0476	0·0494	0·0503
Au	0·0266	0·0281	0·0293	0·0302	0·0309
Pb	0·0279	0·0283	0·0289	0·0297	0·0308
Bi	0·0264	0·0273	0·0282	0·0291	0·0301

schen + 50° und — 150° *Mg*, *Al*, *Si*, *Cr*, *Ni*, *Co*, *Sb*, *Au*, *Cu*, *Zn*, *Ag*. Nur beim *Sn*, *Pb* und *Bi* sind von andern Beobachtern und zum Teil von mir positive Werte gefunden worden. Für *Sn* und *Pb* fand Behn ein positives *C*, dessen Sicherheit er aber dahingestellt sein lässt. Ich habe das Ergebnis Behns beim *Sn* nicht bestätigen können, sondern fand in gleicher Weise wie bei den übrigen Metallen den zweiten Differentialquotienten negativ [1]). Für *Pb* dagegen decken sich meine

[1]) Von Tilden (loc. cit.) liegen für die spez. Wärme des *Sn* drei Beobachtungen vor, zwischen 15° und — 182°, 15° und 100°, 15° und 180°. Leider ist für das Temperaturgebiet 15° bis — 79° keine Bestimmung ausgeführt worden, so dass die Resultate Tildens zum Vergleich für den Verlauf der Wärmekapazität zwischen + 50° und — 150° nicht herangezogen werden können.

Beobachtungen hinsichtlich des Vorzeichens mit denen Behns. Einen positiven Wert erhielt ich für $\frac{d^2 c}{dt^2}$ schliesslich auch beim *Bi*, dessen einheitliche Untersuchung bei tiefen Temperaturen von andern Beobachtern bisher nicht durchgeführt ist[1]). Es folgt aus dem Gesagten als Regel zwiechen $+50^0$ und -150^0, dass der Temperaturkoeffizient für die spez. Wärme der Metalle mit steigender Temperatur abnimmt[2]), aber nur in den Fällen, wo das Vorzeichen des ersten Differentialquotienten positiv, das des zweiten negativ ist. Die Regel gilt nicht für *Pb* und *Bi*. Interessant wäre es nun, die Wärmekapazität des *Pb* und *Bi* bei noch tiefern Temperaturen zu bestimmen, als es in dieser Arbeit geschah. Vielleicht tritt dann ebenfalls ein negativer Wert für $\frac{d^2 c}{dt^2}$ auf.

Für Temperaturen oberhalb $+50^0$ dürfen wir die Formel für c_t nicht mehr verwenden. Um über die Änderung der Wärmekapazität bei höhern Temperaturen einen Überblick zu gewinnen, müssten umfassende Untersuchungen hierfür angestellt werden, denn das Beobachtungsmaterial, welches augenblicklich für die spez. Wärme bei höhern Temperaturen vorliegt, ist noch keineswegs vollständig. Nur wenige Metalle sind in kleinen Intervallen sowohl bei tiefen als auch bei hohen Temperaturen untersucht worden, durchweg in Zürich, und zwar sind es *Al*[3]), *Cr*[4]), *Mn*[5]), *Li*[5]), *Mg*[6]), *Ca*[6]). Die Beobachtungen ergaben ohne Ausnahme einen Wendepunkt in der Änderung der spez. Wärme mit der Temperatur, und Laemmel sprach daraufhin die Überzeugung aus,

---

[1]) Erich Giebe (Diss. Berlin 1903) gibt in seiner Arbeit über die Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen den Verlauf der spez. Wärme des *Bi* an. Er findet für $\frac{d^2 c}{dt^2}$ einen negativen Wert. Zu bemerken ist jedoch, dass Giebe die vollständige Untersuchung nicht selbst durchgeführt hat. Er übernimmt aus ältern Arbeiten von Kopp und Schüz die Werte $c_{+20}^{+84} = 0{\cdot}0305$ und $c_{-79}^{+18} = 0{\cdot}0300$ und teilt als eigene Beobachtung nur $c_{-186}^{+18} = 0{\cdot}0295$ mit. Durch die Verwendung der Werte mehrerer Beobachter ist das Endresultat naturgemäss mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

[2]) Diese Regel stimmt überein mit den Resultaten A. Wiegands [Drud. Ann. **22** (1907)], welcher die ihm zugänglichen Beobachtungen über die Wärmekapazität fester Stoffe graphisch dargestellt hat. Wiegand fand, dass der Temperaturkoeffizient der spez. Wärme im allgemeinen mit steigender Temperatur kleiner wird, während er bisweilen bei der Annäherung an einen Schmelz- oder Umwandlungspunkt grössere Werte annimmt.

[3]) Bontschew, loc. cit.

[4]) Adler, loc. cit.

[5]) Rud. Laemmel Drud. Ann. **16** (1905); **23** (1907).

[6]) Brunner, loc. cit.

dass er typisch für den Verlauf der Wärmekapazität aller Grundstoffe sei. Zieht man jedoch in Betracht, dass die untersuchten Metalle nicht vollkommen rein waren — soweit Angaben hierüber vorliegen —, und dass Beimengungen auf die Bestimmungen der spez. Wärme einen grossen Einfluss ausüben können, so scheint das Auftreten des Wendepunktes einer gewissen Unsicherheit nicht zu entbehren. Sind nämlich in einem Metall Beimengungen enthalten, so liegt der erste Beginn der Schmelzung häufig weit unter dem Schmelzpunkt des reinen Metalls, ja es kann um hundert Grad und mehrere hundert Grad unter denselben sinken. Erwärmt man nun zur Bestimmung der spez. Wärme das betreffende Metall über die Temperatur dieses ersten Schmelzbeginns, so wird die hier gebundene Wärme an das Kalorimeter abgegeben und somit eine zu grosse. spez Wärme gefunden[1]). Tammann sprach ganz allgemein die Vermutung aus, dass ein starkes Wachsen der Wärmekapazität in der Nähe des Schmelzpunktes durch fremde Beimengungen bedingt ist. Bogojawlenski[2]) bestätigte dies experimentell an organischen kristallinischen Substanzen, indem er fand, dass die Änderung der spez. Wärme mit der Temperatur bei geringer werdenden Mengen von Beimischungen abnahm. Fügte man jedoch einem Stoff, welcher möglichst gut gereinigt war, und dessen spez. Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur linear verlief, fremde Stoffe hinzu, so ging diese lineare Abhängigkeit in eine recht komplizierte über, indem die Kurve für den Verlauf der spez. Wärme zunächst ihre konvexe Seite der Temperaturachse zuzuwenden begann, — $\frac{d^2 c}{dt^2}$ also positiv wurde, — und dann in derselben Weise stark bis zum Schmelzpunkt anstieg. Für die genannten Metalle liegen nun die Temperaturen, bei denen ein steiler Anstieg in dem Verlauf der Wärmekapazität beginnt, durchschnittlich weit höher als dem eigentlichen Wendepunkt entspricht, und in einigen Fällen, beim *Al*, *Mg*, *Li*, *Ca*, rücken sie bis auf etwa 150° oder 200° an den Schmelzpunkt heran. Da überdies nach Brunner die ganz allgemeine Gesetzmässigkeit gilt, dass die Wendepunkte selbst bei um so höhern Temperaturen liegen, je höher der Schmelzpunkt des betreffenden Metalles ist, so liegt die Vermutung nahe, dass sich der Einfluss der Beimengungen in der beobachteten Änderung der Wärmekapazität bei höhern Temperaturen geltend gemacht hat. Beim *Cr* und *Mn* könnte man diese Erklärung allerdings nicht ohne weiteres anwenden, da hierfür sowohl der Wendepunkt als auch der Beginn des steilen

[1]) Tammann, Kristallisieren und Schmelzen. 1903, 12.

[2]) Beibl. **29**, 67 (1905).

Anstieges zu weit vom Schmelzpunkte entfernt liegen. Zu bemerken ist aber, dass auch hier Beimengungen der untersuchten Metalle vorliegen. Jedenfalls bliebe nach dem Gesagten zunächst ein hinreichendes Beobachtungsmaterial über die Grösse des Einflusses fremder Beimengungen abzuwarten, bevor man die Frage nach dem Auftreten eines Wendepunktes für die Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Temperatur endgültig beantworten könnte.

Die Berechnung der spez. Wärmen unterhalb — 150° aus der Formel für c_t ist in gleicher Weise wie oberhalb + 50° nicht zulässig, was schon daraus hervorgeht, dass die extrapolierten Wärmekapazitäten für Graphit nach Behn[1]) sowie für *Si*, *NiSi* und *Cr*[2]) nach meinen Bestimmungen für — 273° negative Werte annehmen würden. Aus dem Verlauf zwischen + 50° und — 150° lässt sich zwar mit grosser Wahrscheinlichkeit folgern, dass die spez. Wärmen bei der Annäherung an den absoluten Nullpunkt beträchtlich sinken, nähere Angaben über die Grösse derselben lassen sich aber vorläufig nicht machen, da die experimentellen Bestimmungen bei hinreichend tiefen Temperaturen noch fehlen. Ob die Wärmekapazitäten der Metalle bei — 273° eventuell dem Werte Null oder auch einem gemeinsamen sehr niedrigen Werte zustreben, das zu entscheiden, müsste man spätern Forschungen für Temperaturen unterhalb — 190° überlassen.

Die Abhängigkeit der Wärmekapazität der Metallverbindungen von der Temperatur.

Die Werte, welche für die mittlere spez. Wärme der Metallverbindungen erhalten wurden, sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Tabelle 6 enthält die Konstanten *A*, *B* und *C*, Tabelle 7 die spez. Wärmen bei den Temperaturen + 50°, 0°, — 50°, — 100°, — 150°.

Die Wärmekapazität der Metallverbindungen im Temperaturgebiete + 50° bis — 150° zeigt in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur ein den reinen Metallen ganz analoges Verhalten. Es wurde für die untersuchten Metallverbindungen ohne Ausnahme ein positiver Wert für $\frac{dc}{dt}$ und ein negativer für $\frac{d^2c}{dt^2}$ gefunden. Der Temperaturkoeffizient für die spez. Wärme nimmt dementsprechend mit steigender Temperatur ab, während er bei tiefen Temperaturen häufig bis zu einer beträchtlichen Grösse anwächst.

[1]) Loc. cit.

[2]) Adler (loc. cit.) extrapoliert für die Wärmekapazität des *Cr* bei — 273° 0,048 56, doch ist diese Abweichung wohl darauf zurückzuführen, dass er seine Untersuchungen nur bis auf die Temperatur der festen Kohlensäure ausgedehnt hat.

Tabelle 5.

Mittlere spezifische Wärme der Metallverbindungen.

	17° bis 100°	17° bis −79°	17° bis −190°
$CuMg_2$	0·1576	0·1444	0·1294
	0·1572	0·1456	0·1284
	0·1574	0·1450	0·1289
Cu_2Mg	0·1159	0·1083	0·0981
	0·1159	0·1101	0·0975
	0·1159	0·1089	0·0978
		0·1091	
Cu_3Al	0·1067	0·0997	0·0883
	0·1069	0·0997	0·0881
	0·1068	0·0997	0·0882
$CuAl$	0·1275	0·1166	0·1012
	0·1277	0·1172	0·1020
	0·1276	0·1169	0·1016
$CuAl_2$	0·1493	0·1382	0·1199
	0·1499	0·1382	0·1207
	0·1496	0·1382	0·1203
Cu_3Sb	0·0799	0·0759	0·0698
	0·0793	0·0759	0·0696
	0·0794	0·0759	0·0697
	0·0795		
Cu_2Sb	0·0737	0·0704	0·0652
	0·0741	0·0709	0·0646
	0·0739	0·0705	0·0649
		0·0706	
Cu_3Si	0·1059		
	0·1068		
	0·1065		
	0·1064		
$AgMg$	0·0884	0·0831	0·0754
	0·0884	0·0829	0·0751
	0·0884	0·0830	0·0753
Ag_3Al	0·0683	0·0648	0·0600
	0·0686	0·0648	0·0600
	0·0683	0·0648	0·0600
	0·0684		
Ag_2Al	0·0751	0·0703	0·0640
	0·0749	0·0705	0·0642
	0·0750	0·0704	0·0641
	0·0750		
Ag_3Sb	0·0553	0·0541	0·0505
	0·0553	0·0543	0·0505
	0·0553	0·0542	0·0505

	17° bis 100°	17° bis −79°	17° bis −190°
$AuMg_3$	0·0856	0·0788	0·0693
	0·0870	0·0782	0·0689
	0·0857	0·0785	0·0691
	0·0861		
$AuMg_2$	0·0709	0·0661	0·0589
	0·0717	0·0655	0·0582
	0·0728	0·0650	0·0586
	0·0718	0·0655	
$AuMg$	0·0538	0·0504	0·0450
	0·0537	0·0496	0·0448
	0·0538	0·0494	0·0449
	0·0538	0·0498	
		0·0498	
$MgZn_2$	0·1155	0·1081	0·0990
	0·1158	0·1088	0·0994
	0·1156	0·1085	0·0992
	0·1156		
Al_3Mg_4	0·2311	0·2102	0·1875
	0·2293	0·2138	0·1859
	0·2298	0·2117	0·1867
	0·2301	0·2119	
Mg_3Sb_2	0·0947	0·0894	0·0798
	0·0945	0·0907	0·0802
	0·0946	0·0896	0·0800
		0·0899	
Ni_2Mg	0·1252	0·1134	
	0·1257	0·1136	
	0·1255	0·1135	
Mg_2Si	0·2180	0·1965	0·1659
	0·2200	0·1961	0·1647
	0·2190	0·1963	0·1653
$ZnSb$	0·0667	0·0645	0·0589
	0·0669	0·0642	0·0586
	0·0668	0·0643	0·0588
Co_2Sn	0·0800	0·0734	0·0659
	0·0804	0·0736	0·0661
	0·0802	0·0735	0·0660
Ni_3Sn	0·0818	0·0753	0·0676
	0·0816	0·0759	0·0678
	0·0817	0·0756	0·0677
$CoSb$	0·06753	0·06289	0·0572
	0·06779	0·06277	0·0570
	0·0677	0·0628	0·0571

	17° bis 100°	17° bis —79°	17° bis —190°
Sb_2Cr	0·0673		
	0·0671		
	0·0672		
$SbCr$	0·0731	0·0659	0·0579
	0·0737	0·0659	0·0581
	0·0732	0·0659	0·0580
	0·0733		
$FeSi$	0·1416		
	0·1416		
	0·1416		
Ni_2Si	0·11612	0·1050	0·0891
	0·11602	0·1052	0·0893
	0·1161	0·1051	0·0892
$NiSi$	0·1276	0·1132	0·0936
	0·1274	0·1132	0·0940
	0·1275	0·1132	0·0938

Tabelle 6.

Die Konstanten für die Berechnung der wahren spezifischen Wärmen.

	A	B	C
$CuMg_2$	0·153586	+ 0·0000671587	— 0·0000002555
Cu_2Mg	0·114434	+ 0·0000356078	— 0·0000002162
Cu_3Al	0·105196	+ 0·0000372896	— 0·0000002165
$CuAl$	0·124691	+ 0·0000569468	— 0·0000002638
$CuAl_2$	0·146889	+ 0·0000600814	— 0·0000003303
Cu_3Sb	0·078776	+ 0·0000187715	— 0·0000001211
Cu_2Sb	0·073241	+ 0·0000172001	— 0·0000001116
$AgMg$	0·086926	+ 0·0000287483	— 0·0000001324
Ag_3Al	0·067336	+ 0·0000192887	— 0·0000000780
Ag_2Al	0·073681	+ 0·0000245851	— 0·0000001048
Ag_3Sb	0·055517	+ 0·0000050686	— 0·0000000926
$AuMg_3$	0·083677	+ 0·0000409903	— 0·0000001422
$AuMg_2$	0·069575	+ 0·0000343085	— 0·0000000904
$AuMg$	0·052513	+ 0·0000215923	— 0·0000000733
$MgZn_2$	0·113463	+ 0·0000381020	— 0·0000001488
Al_3Mg_4	0·224952	+ 0·0000971664	— 0·0000004234
Mg_3Sb_2	0·094094	+ 0·0000238389	— 0·0000002138
Mg_2Si	0·212474	+ 0·0001213517	— 0·0000005147
$ZnSb$	0·666120	+ 0·0000125569	— 0·0000001240
Co_2Sn	0·077873	+ 0·0000364272	— 0·0000001011
Ni_3Sn	0·079842	+ 0·0000327685	— 0·0000001251
$CoSb$	0·066051	+ 0·0000265609	— 0·0000000806
$SbCr$	0·070637	+ 0·0000403742	— 0·0000000999
Ni_2Si	0·113150	+ 0·0000584810	— 0·0000002764
$NiSi$	0·123358	+ 0·0000764935	— 0·0000003203

Tabelle 7.

Wahre spez. Wärme der Metallverbindungen.

	— 150°	— 100°	— 50°	0°	+ 50°
$CuMg_2$	0·1098	0·1274	0·1411	0·1511	0·1572
Cu_2Mg	0·0845	0·0972	0·1068	0·1130	0·1161
Cu_3Al	0·0746	0·0876	0·0973	0·1037	0·1070
$CuAl$	0·0836	0·1005	0·1135	0·1225	0·1276
$CuAl_2$	0·0992	0·1193	0·1344	0·1446	0·1498
Cu_3Sb	0·0624	0·0694	0·0746	0·0780	0·0796
Cu_2Sb	0·0582	0·0646	0·0694	0·0726	0·0740
$AgMg$	0·0662	0·0748	0·0813	0·0858	0·0884
Ag_3Al	0·0544	0·0596	0·0637	0·0666	0·0684
Ag_2Al	0·0567	0·0636	0·0690	0·0728	0·0749
Ag_3Sb	0·0461	0·0505	0·0536	0·0552	0·0555
$AuMg_3$	0·0581	0·0683	0·0763	0·0822	0·0859
$AuMg_2$	0·0506	0·0578	0·0638	0·0683	0·0715
$AuMg$	0·0392	0·0445	0·0486	0·0517	0·0537
$MgZn_2$	0·0883	0·0984	0·1064	0·1120	0·1155
Al_3Mg_4	0·1571	0·1848	0·2062	0·2213	0·2308
Mg_3Sb_2	0·0682	0·0797	0·0880	0·0931	0·0950
Mg_2Si	0·1289	0·1629	0·1893	0·2079	0·2188
$ZnSb$	0·0520	0·0586	0·0633	0·0661	0·0670
Co_2Sn	0·0572	0·0652	0·0716	0·0765	0·0800
Ni_3Sn	0·0584	0·0670	0·0738	0·0786	0·0816
$CoSb$	0·0504	0·0565	0·0614	0·0651	0·0675
$SbCr$	0·0488	0·0571	0·0639	0·0692	0·0730
Ni_2Si	0·0705	0·0881	0·1016	0·1109	0·1161
$NiSi$	0·0710	0·0923	0·1088	0·1205	0·1274

Die spez. Wärme der Metallverbindungen in ihrer Beziehung zum Koppschen Gesetz.

Um einen Überblick zu bekommen, wie sich die spez. Wärmen der untersuchten Metallverbindungen zum Koppschen Gesetz verhalten — wonach die Molekularwärme einer festen Verbindung gleich der Summe der Atomwärmen der in ihr enthaltenen Elemente ist —, habe ich in Tabelle 8 die Werte, welche sich direkt aus der Beobachtung ergeben, neben denjenigen zusammengestellt, welche aus der spez. Wärme der Elemente unter Anwendung der Mischungsregel:

$$c = \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1 + m_2}$$

gefunden wurden. (c bedeutet dabei die spez. Wärme der Metallverbindung, m_1 und m_2 die Atomgewichte, c_1 und c_2 die spez. Wärmen der Komponenten.) Ferner sind in Tabelle 9 die Abweichungen der beobachteten Werte von den berechneten in Prozenten der berechneten Werte angegeben. Zwecks einer bessern allgemeinen Übersicht sind sie überdies graphisch in Fig. 2 dargestellt, indem auf drei Achsen, die den Temperaturintervallen 17° bis 100°, 17° bis —79°, 17° bis —190°

Tabelle 8.

Mittlere spezifische Wärme.

	17° bis 100°		17° bis — 79°		17° bis — 190°	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
$CuMg_2$	0·1574	0·1597	0·1450	0·1489	0·1289	0·1333
Cu_2Mg	0·1159	0·1174	0·1091	0·1106	0·0978	0·0989
Cu_3Al	0·1068	0·1080	0·0997	0·1016	0·0882	0·0899
$CuAl$	0·1276	0·1299	0·1169	0·1209	0·1016	0·1059
$CuAl_2$	0·1496	0·1499	0·1382	0·1384	0·1203	0·1205
Cu_3Sb	0·0795	0·0762	0·0759	0·0726	0·0697	0·0656
Cu_2Sb	0·0739	0·0720	0·0706	0·0687	0·0649	0·0626
Cu_3Si	0·1064	0·1030				
$AgMg$	0·0884	0·0913	0·0830	0·0864	0·0753	0·0790
Ag_3Al	0·0684	0·0684	0·0648	0·0655	0·0600	0·0598
Ag_2Al	0·0750	0·0739	0·0704	0·0703	0·0641	0·0638
Ag_3Sb	0·0553	0·0545	0·0542	0·0527	0·0505	0·0491
$AuMg_3$	0·0861	0·0881	0·0785	0·0821	0·0691	0·0748
$AuMg_2$	0·0718	0·0740	0·0655	0·0692	0·0586	0·0633
$AuMg$	0·0538	0·0553	0·0498	0·0521	0·0449	0·0481
$MgZn_2$	0·1156	0·1176	0·1085	0·1105	0·0992	0·1012
Al_3Mg_4	0·2301	0·2339	0·2119	0·2145	0·1867	0·1888
Mg_3Sb_2	0·0946	0·0962	0·0899	0·0902	0·0800	0·0822
Ni_2Mg	0·1255	0·1321	0·1135	0·1192		
Mg_2Si	0·2190	0·2210	0·1963	0·1984	0·1653	0·1722
$ZnSb$	0·0668	0·0654	0·0643	0·0624	0.05875	0·05793
Co_2Sn	0·0802	0·0793	0·0735	0·0732	0·0660	0·0653
Ni_3Sn	0·0817	0·0873	0·0756	0·0792	0·0677	0·0693
$CoSb$	0·0677	0 0680	0·0628	0·0637	0·0571	0·0574
Sb_2Cr	0·0672	0·0602				
$SbCr$	0·0733	0·0684	0·0659	0·0633	0·0580	0·0559
$FeSi$	0·1416	0·1385				
Ni_2Si	0·1161	0·1215	0·1051	0·1070	0·0892	0·0895
$NiSi$	0·1275	0·1304	0·1132	0·1135	0·0938	0·0939

entsprechen, die Abweichungen aufgetragen und dann durch gerade Linien verbunden sind, um die Änderung mit der Temperatur klar hervortreten zu lassen.

Die Wärmekapazität ist im ganzen für 29 Metallverbindungen bestimmt worden, davon in 25 Fällen für die drei Temperaturintervalle 17° bis 100°, 17° bis — 79°, 17° bis — 190°. Fast durchweg macht sich eine Abweichung von dem Koppschen Gesetze bemerkbar, doch liegt dieselbe bei fast der Hälfte aller Verbindungen — Cu_2Mg, Cu_3Al, $CuAl_2$, Ag_3Al, Ag_2Al, $MgZn_2$, Al_3Mg_4, Mg_3Sb_2, $NiSi$, Co_2Sn, $CoSb$, $FeSi$ — innerhalb der hierfür angegebenen Fehlergrenze von 2%. In den übrigen Fällen findet sich zwischen dem berechneten und dem beobachteten Werte im Durchschnitt ein Unterschied bis zu 4%, nur seltener werden auch 4% überschritten. Von den elf Verbindungen — Cu_3Sb, Cu_2Sb, $MgAg$, Ni_2Mg, $AuMg_3$, $AuMg_2$, $AuMg$, Sb_2Cr, $SbCr$, Ni_2Si, Ni_3Sn —

Tabelle 9.

Abweichung der mittlern spezifischen Wärme vom berechneten Werte in Prozenten des berechneten Wertes.

	17° bis 100°	17° bis — 79°	17° bis — 190°
$CuMg_2$	— 1·4%	— 2·6%	— 3·4%
Cu_2Mg	— 1·3	— 1·3	— 1·1
Cu_3Al	— 1·1	— 1·9	— 1·9
$CuAl$	— 1·8	— 3·3	— 4·0
$CuAl_2$	— 0·2	— 0·2	— 0·2
Cu_3Sb	+ 4·3	+ 4·6	+ 6·3
Cu_2Sb	+ 2·6	+ 2·8	+ 4·2
Cu_3Si	+ 3·3		
$AgMg$	— 3·2	— 3·9	— 4·7
Ag_3Al	0·0	— 1·1	+ 0·3
Ag_2Al	+ 1·5	+ 0·1	+ 0·5
Ag_3Sb	+ 1·5	+ 2·8	+ 2.8
$AuMg_3$	— 2·3	— 4·4	— 7·6
$AuMg_2$	— 3·0	— 5·3	— 7·4
$AuMg$	— 2·7	— 4·4	— 6·7
$MgZn_2$	— 1·7	— 1·8	— 1·9
Al_3Mg_4	— 1·6	— 1·2	— 1·1
Mg_3Sb_2	— 1·7	— 0·3	— 2·6
Ni_2Mg	— 5·0	— 4·9	
Mg_2Si	— 0·9	— 1·1	— 4·0
$ZnSb$	+ 2·1	+ 3·4	+ 1·5
Co_2Sn	+ 1·1	+ 0·4	+ 1·1
Ni_3Sn	— 6·4	— 4·5	— 2·4
$CoSb$	— 0·4	— 1·4	— 0·5
Sb_2Cr	+ 11·6		
$SbCr$	+ 7·2	+ 4·1	+ 3·7
$FeSi$	+ 2·2		
Ni_2Si	— 4·4	— 1·8	— 0·3
$NiSi$	— 2·2	— 0·3	+ 0·1

für deren Wärmekapazität eine Differenz über 4% hinaus auftritt, besteht diese grosse Abweichung auch nur für zwei Temperaturintervalle, meistens sogar nur für ein einzelnes. Ein Unterschied von über 4% vom berechneten Werte für alle drei Temperaturgebiete findet sich allein in der Wärmekapazität des Cu_3Sb, doch liegt er auch hier für 17° bis 100° und 17° bis — 79° nahe an 4%, nämlich bei 4·3, bzw. 4·6%. Im ganzen lässt sich jedoch sagen, dass die auftretenden Abweichungen diejenigen früherer Arbeiten, welche als Bestätigung des Koppschen Gesetzes angesehen wurden, nicht überschreiten. Ich möchte nur erwähnen, dass in den Resultaten von Kopp[1]) selbst nicht selten Abweichungen bis zu 10% anzutreffen sind.

Die Richtung der Abweichungen ist in den einzelnen Fällen verschieden. Die Wärmekapazität des Cu_3Sb, Cu_2Sb, Ag_2Al, Ag_3Sb, $ZnSb$,

[1]) Lieb. Ann., 3. Suppl. **1**, (1864/65).

Co_2Sn, Sb_2Cr, $SbCr$, Cu_3Si, $FeSi$ ist grösser als der nach der Mischungsregel berechnete Wert, bei den übrigen Verbindungen ist sie kleiner. Eine strenge Gesetzmässigkeit von allgemeiner Gültigkeit lässt sich

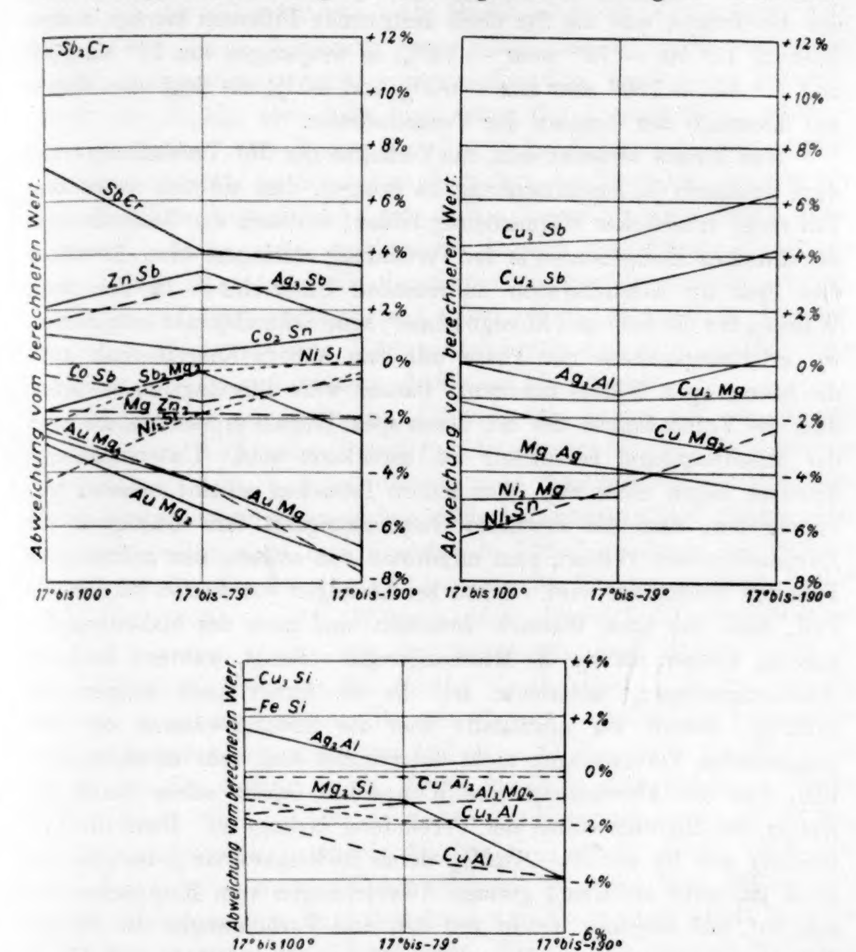


Fig. 2.

hierfür zwar nicht angeben, dass die Richtung aber nicht dem Zufall zuzuschreiben ist, geht deutlich aus dem Verhalten der *Mg*- und *Sb*-Verbindungen hervor. Die Wärmekapazität sämtlicher *Mg*-Verbindungen, welche in dieser Arbeit untersucht sind — elf an der Zahl —, ist kleiner als die berechnete. Die spez. Wärme der acht untersuchten *Sb*-Verbindungen ist in sechs Fällen grösser, als sie nach der Mischungs-

regel gefunden wird[1]), aber auch die hier auftretenden Ausnahmen — Mg_3Sb_2 und *CoSb* — bilden keine eigentliche Abweichung von der erwähnten Gesetzmässigkeit. Mg_3Sb_2 zeigt das regelmässige Verhalten der *Mg*-Gruppe, uud die für *CoSb* auftretende Differenz beträgt in dem Intervall 17° bis — 79° zwar — 1·4%, in denjenigen von 17° bis 100° und 17° bis — 190° aber nur — 0·4% und 0·5%, sie liegt also durchaus innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler.

Man könnte versucht sein, das Verhalten der *Mg*-Verbindungen mit dem Umstande in Zusammenhang zu bringen, dass sie sich unter zum Teil recht erheblicher Wärmetönung bilden, wodurch die Gesamtenergie der einzelnen Komponenten in der Verbindung verringert wird. Es würde dies dem im Einstoffsystem auftretenden Unterschiede in den spez. Wärmen für die feste und flüssige Phase[2]) beim Schmelzpunkt entsprechen, wo erfahrungsgemäss der Phase mit dem höhern Energieinhalt auch die höhere spez. Wärme zukommt. Danach wäre allerdings zu erwarten, dass die Verbindungen des *Sb*, deren spez. Wärme grösser als die nach der Mischungsregel berechnete ist, endotherm sind. Untersuchungen hierüber liegen nicht vor. Aus andern Tatsachen scheint indessen hervorzugehen, dass die erwähnte Gesetzmässigkeit ihre Gültigkeit für Zweistoffsysteme verliert, zum mindesten von andern, neu auftretenden Faktoren beeinflusst wird. Schon bei Lösungen von Salzen ist dies der Fall, denn die spez. Wärmen derselben sind nach der bisherigen Erfahrung kleiner, als sie die Mischungsregel verlangt, während doch der Auflösungsvorgang endotherm ist. Es ist ferner nach meinen Resultaten, obwohl wir quantitativ über die Bildungswärmen der hier untersuchten Verbindungen nicht unterrichtet sind, sehr unwahrscheinlich, dass die Abweichung vom Koppschen Gesetz allein durch den Betrag der Bildungswärme der Verbindung bedingt ist. Denn die Verbindung des *Mg* mit *Sb*—Sb_2Mg_3, deren Bildungswärme jedenfalls sehr gross ist, weist auffallend geringe Abweichungen vom Koppschen Gesetz auf, und zweitens weicht von den drei Verbindungen des *Cu* mit *Al*—$CuAl_2$ weniger vom Koppschen Gesetz ab als *CuAl* und Cu_3Al, während die Wärmetönung von $CuAl_2$ grösser zu sein scheint als die beiden andern.

Mit der Bildungswärme einer Verbindung hängt nicht selten die Lage des Schmelzpunktes der Verbindung zusammen. Je grösser die

[1]) In Übereinstimmung hiermit fand Laborde (Beibl. 1896, 858), dass die spez. Wärmen der *Fe*—*Sb*-Legierungen stets grösser sind als die nach der Mischungsregel berechneten Werte.

[2]) Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, S. 25.

Bildungswärme einer Verbindung ist, um so mehr übertrifft der Schmelzpunkt der Verbindung die Schmelzpunkte ihrer Komponenten. Demnach wäre zu erwarten, dass bei besonders stark ausgeprägtem Maximum auf der Schmelzkurve einer Verbindung die Abweichung vom Koppschen Gesetz besonders gross wird. Es lässt sich jedoch ein solcher Zusammenhang nicht immer nachweisen. So liegt der Schmelzpunkt des Sb_2Mg_3 etwa 500° über denen der Komponenten, während die Abweichung vom Koppschen Gesetz im Mittel nur 1·5°/₀ beträgt. Interessant hierfür ist ferner das Verhalten der Verbindungen des *Au* mit *Mg*. Der Schmelzpunkt des *AuMg* liegt über dem beider Komponenten, $AuMg_3$ zeigt ebenfalls ein deutlich ausgeprägtes Maximum, wenn auch etwas unterhalb der Schmelztemperatur des *Au*, $AuMg_2$ weist etwas Derartiges nicht auf. Die grösste Abweichung vom berechneten Werte der spez. Wärme findet sich aber beim $AuMg_2$, während sie im allgemeinen beim *AuMg* am kleinsten ist.

Mit andern physikalischen Eigenschaften lassen sich die Abweichungen vom Koppschen Gesetz für Metallverbindungen sehr schwierig in Beziehung bringen, schon deshalb, weil dieselben wie die Bildungswärme der Verbindungen bisher noch zu wenig studiert worden sind.

Schliesslich sieht man aus den in Fig. 2 graphisch dargestellten Resultaten für die drei von mir untersuchten Temperaturintervalle 17° bis 100°, 17° bis —79°, 17° bis —190°, dass sich die Abweichungen vom Koppschen Gesetz mit der Temperatur stark ändern. Nur in einigen Fällen, beim Cu_2Mg, $CuAl_2$, Cu_3Al, $MgZn_2$, Al_3Mg_4, Ni_2Mg, bleiben sie nahezu konstant. Bei den übrigen Verbindungen nehmen sie mit wachsender Temperatur zum Teil ab — $CuMg_2$, *CuAl*, Cu_3Sb, Cu_2Sb, *AgMg*, Ag_3Sb, $AuMg_3$, $AuMg_2$, *AuMg*, Mg_2Si —, zum Teil zu — Ni_3Sn, *SbCr*, Ni_2Si, *NiSi* —, oder sie weisen ein Minimum — Ag_2Al, Sb_2Mg_3, Co_2Sn —, bisweilen auch ein Maximum — Ag_3Al, *ZnSb*, *CoSb* auf.

Das Resultat meiner Untersuchungen über die spez. Wärme der Metallverbindungen in ihrer Beziehung zum Koppschen Gesetz kann ich nach dem Gesagten dahin formulieren: Für die untersuchten 29 Metallverbindungen beträgt die Abweichung des beobachtetn von dem nach der Mischungsregel berechneten Werte der spez. Wärme im Mittel, ohne Rücksicht auf das Vorzeichen, 2·7°/₀. Bei fast der Hälfte aller Verbindungen liegt sie innerhalb der Fehlergrenze von 2°/₀, in den übrigen Fällen übersteigt sie im allgemeinen nicht 4°/₀. Das Koppsche Gesetz hat sich somit zwar nicht als streng gültig erwiesen, wohl darf es aber den Anspruch auf ein Näherungsgesetz erheben.

Die Atomwärme der Metalle und Metallverbindungen.

Im folgenden sind nun meine Resultate hinsichtlich der Metalle und Metallverbindungen[1]) zusammengestellt. Tabelle 10 und 11 enthalten die mittlern Atomwärmen zwischen 17° und 100°, 17° und — 79°, 17° und — 190°, Tabelle 12 und 13 die Atomwärmen bei — 150°, — 100°, — 50°, 0°, + 50°. Für die Metallverbindungen ist dabei als Atomwärme der Quotient aus der Molekularwärme, dividiert durch die im Molekül enthaltene Anzahl der Atome angegeben. Um über die Änderung der Atomwärme mit der Temperatur einen Überblick zu geben, ist ihr Verlauf in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Die untersuchten Metalle ergaben für die drei Intervalle 17° bis 100°, 17° bis — 79°, 17° bis — 190° inklusive *Si* die Atomwärmen 6·06, 5·61, 5·20, unter Ausschluss des *Si* 6·14, 5·72, 5·20. *Si* bildet mit 5·00, 4·17, 3·31 die niedrigsten Werte. Für die einzelnen Temperaturen sind die Atomwärmen im Mittel inklusive *Si*:

+ 50°	0°	— 50°	— 100°	— 150°
6·06	5·84	5·49	5·01	4·47

und mit Ausnahme des *Si*:

6·13	5·93	5·60	5·13	4·56

Tabelle 10.

Mittlere Atomwärme der Metalle.

	17° bis 100°	17° bis — 79°	17° bis — 190°
Mg	6·03	5·56	4·98
Al	5·89	5·35	4·60
Si I	5·00	4·17	3·31
Cr	5·74	5·11	4·19
Fe	6·14		
Ni I	6·41	5·72	4·87
Co	6·08	5·56	4·83
Cu	5·88	5·60	5·00
Zn	6·11	5·79	5·36
Ag	6·04	5·87	5·46
Sn	6·62	6·20	5·80
Sb	6·05	5·80	5·41
Au	6·11	5·85	5·57
Pb	6·41	6·04	5·91
Bi	6·30	5·94	5·72

[1]) Während sich die spez. Wärmen auf die früher angegebenen Konzentrationen der Legierungen beziehen, gelten die Atomwärmen stets für die reinen Verbindungen. In den Fällen, wo die Konzentration des Regulus nicht genau mit der der reinen Verbindung zusammenfällt, ist diese Abweichung unter Annahme der Gültigkeit des Koppschen Gesetzes beseitigt worden. Ein wesentlicher Fehler als Folge dieser Korrektionsrechnung ist ausgeschlossen, da nur für drei Fälle in der Konzentration grössere Abweichungen als 0·4% auftreten. Aber auch hier übersteigen sie nicht 0·82%.

Tabelle 11.

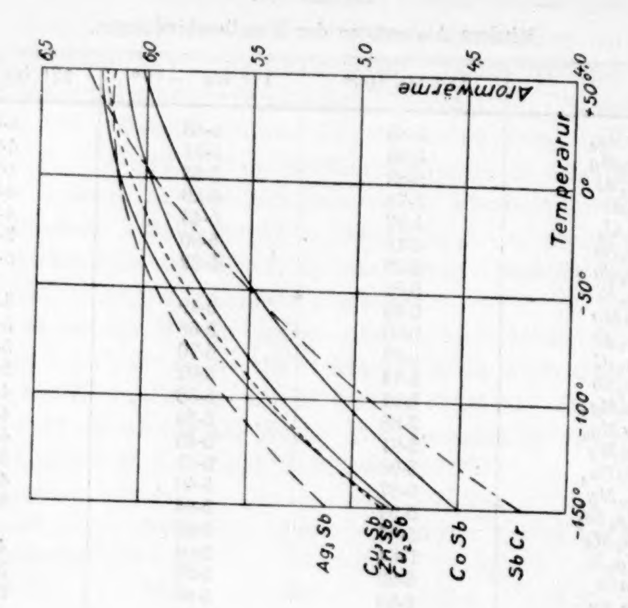
Mittlere Atomwärme der Metallverbindungen.

	17° bis 100°	17° bis —79°	17° bis —190°
$CuMg_2$	5·89	5·43	4·83
Cu_2Mg	5·86	5·51	4·94
Cu_3Al	5·83	5·43	4·81
$CuAl$	5·78	5·29	4·61
$CuAl_2$	5·87	5·43	4·72
Cu_3Sb	6·18	5·90	5·42
Cu_2Sb	6·09	5·82	5·35
Cu_3Si	5·85		
$AgMg$	5·85	5·49	4·98
Ag_3Al	6·00	5·68	5·26
Ag_2Al	6·07	5·70	5·19
Ag_3Sb	6·14	6·02	5·61
$AuMg_3$	5·91	5·38	4·74
$AuMg_2$	5·88	5·36	4·79
$AuMg$	5·91	5·45	4·92
$MgZn_2$	5·98	5·61	5·13
Al_3Mg_4	5·87	5·40	4·76
Mg_3Sb_2	5·93	5·64	5·02
Ni_2Mg	5·97	5·39	
Mg_2Si	5·64	5·04	4·25
$ZnSb$	6·20	5·97	5·45
Co_2Sn	6·33	5·80	5·21
Ni_3Sn	6·01	5·57	4·98
$CoSb$	6·04	5·60	5·09
Sb_2Cr	6·55		
$SbCr$	6·31	5·68	5·00
$FeSi$	5·95		
Ni_2Si	5·64	5·11	4·34
$NiSi$	5·55	4·93	4·08

Tabelle 12.

Wahre Atomwärme der Metalle.

	—150°	—100°	—50°	0°	+50°
Mg	4·30	4·93	5·43	5·79	6·02
Al	3·71	4·54	5·19	5·63	5·89
Si I	2·31	3·21	3·95	4·54	4·96
Cr	3·12	4·13	4·90	5·44	5·74
Ni I	3·86	4·79	5·52	6·06	6·39
Co	3·97	4·77	5·39	5·83	6·08
Sb	4·95	5·39	5·72	5·94	6·05
Au	5·25	5·54	5·78	5·97	6·10
Pb	5·77	5·85	5·97	6·14	6·37
Bi	5·49	5·67	5·86	6·06	6·27
Cu	4·29	4·98	5·48	5·79	5·90
Zn	4·84	5·32	5·70	5·96	6·11
Ag	4·97	5·46	5·80	6·01	6·06
Sn	5·36	5·75	6·09	6·38	6·59


6,5
6,0
5,5
5,0
4,5
4,0
Atomwärme
Temperatur
+50°
0°
-50°
-100°
-150°
Ag3 Sb
Cu3 Sb
Zn Sb
Cu2 Sb
Co Sb
Sb Cr

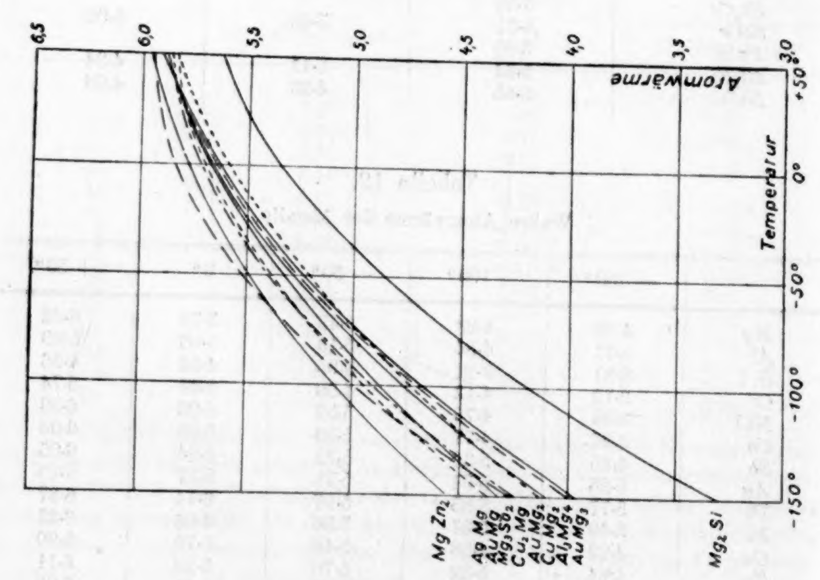
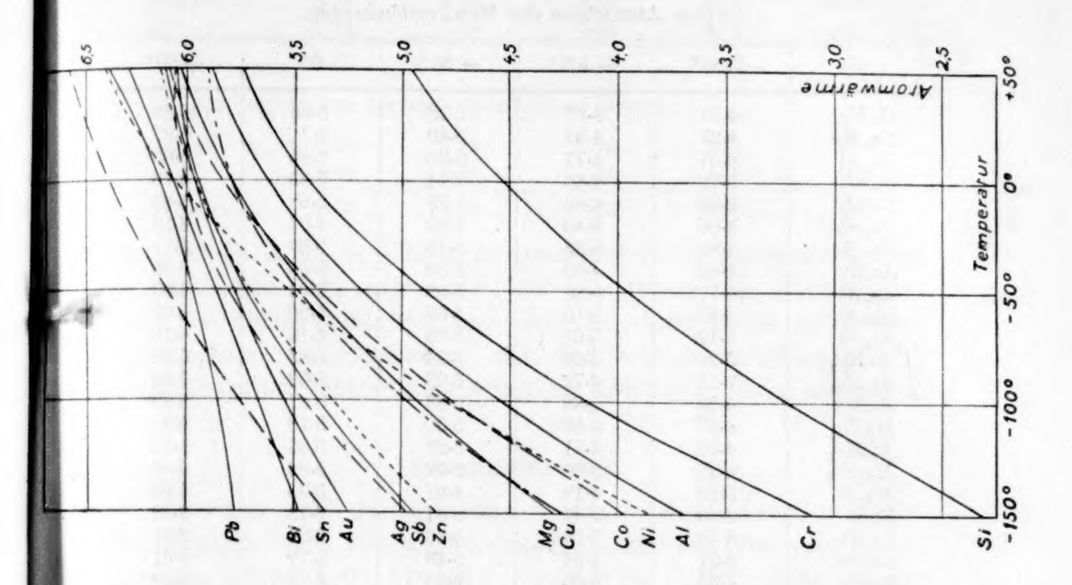
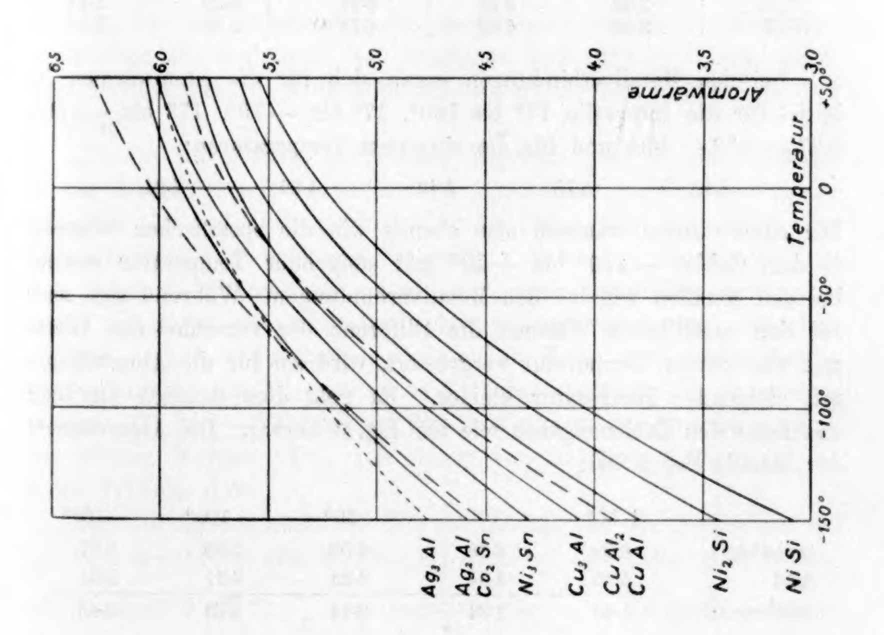

6,5
6,0
5,5
5,0
4,5
4,0
3,5
3,0
Atomwärme
Temperatur
+50°
0°
-50°
-100°
-150°
Mg Zn2
Ag Mg
Au Mg
Mg3 Sb2
Cu2 Mg
Au Mg2
Cu Mg2
Al3 Mg4
Au Mg3
Mg2 Si

Fig. 3.



Atomwärme
Temperatur
6,5
6,0
5,5
5,0
4,5
4,0
3,5
3,0
2,5
+50°
0°
-50°
-100°
-150°
Pb
Bi
Sn
Au
Ag
Sb
Zn
Mg
Cu
Co
Ni
Al
Cr
Si



Atomwärme
Temperatur
6,5
6,0
5,5
5,0
4,5
4,0
3,5
3,0
+50°
0
-50°
-100°
-150°
Ag3 Al
Ag3 Al
Co2 Sn
Ni3 Sn
Cu3 Al
Cu Al2
Cu Al
Ni2 Si
Ni Si

Tabelle 13.

Wahre Atomwärme der Metallverbindungen.

	— 150°	— 100°	— 50°	0°	+ 50°
$CuMg_2$	4·11	4·77	5·28	5·66	5·89
Cu_2Mg	4·27	4·91	5·40	5·71	5·87
Cu_3Al	4·07	4·77	5·30	5·65	5·83
$CuAl$	3·79	4·55	5·14	5·55	5·78
$CuAl_2$	3·90	4·69	5·28	5·68	5·89
Cu_3Sb	4·86	5·40	5·80	6·07	6·19
Cu_2Sb	4·80	5·33	5·73	5·99	6·11
$AgMg$	4·38	4·95	5·38	5·68	5·85
Ag_3Al	4·77	5·23	5·59	5·84	6·00
Ag_2Al	4·59	5·15	5·59	5·90	6·07
Ag_3Sb	5·12	5·61	5·95	6·13	6·16
$AuMg_3$	3·98	4·68	5·24	5·64	5·90
$AuMg_2$	4·13	4·72	5·22	5·59	5·85
$AuMg$	4·33	4·88	5·33	5·67	5·89
$MgZn_2$	4·57	5·09	5·50	5·79	5·97
Al_3Mg_4	4·01	4·71	5·27	5·65	5·89
Mg_3Sb_2	4·28	5·00	5·52	5·84	5·96
Mg_2Si	3·32	4·19	4·87	5·35	5·63
$ZnSb$	4·83	5·44	5·87	6·13	6·22
Co_2Sn	4·52	5·14	5·65	6·04	6·31
Ni_3Sn	4·31	4·93	5·43	5·79	6·01
$CoSb$	4·51	5·05	5·48	5·81	6·02
$SbCr$	4·21	4·92	5·51	5·97	6·29
Ni_2Si	3·43	4·28	4·94	5·39	5·64
$NiSi$	3·09	4·02	4·74	5·25	5·55

Bei den Metallverbindungen ergab sich für die Atomwärmen im Mittel für die Intervalle 17° bis 100°, 17° bis — 79°, 17° bis — 190°, 5·97 — 5·53 — 4·94 und für die einzelnen Temperaturen:

5·95 5·75 5·40 4·89 4·24.

Die Atomwärmen wachsen also ebenso wie die spezifischen Wärmen in dem Gebiet — 150° bis + 50° mit steigender Temperatur sowohl bei den Metallen wie bei den Metallverbindungen. Während sich aber bei den spezifischen Wärmen die Differenz der verschiedenen Werte mit wachsender Temperatur vergrössert, wird sie für die Atomwärmen mit steigender Temperatur kleiner. Es geht dies deutlich aus den nachfolgenden Zahlenangaben wie aus Fig. 3 hervor. Die Atomwärmen der Metalle liegen bei:

	+ 50°	0°	— 50°	— 100°	— 150°
zwischen	6·59	6·38	6·09	5·85	5·77
und	4·96	4·54	3·95	3·21	2·31
Differenz:	1·63	1·84	2·14	2·64	3·46

oder unter Ausschluss des *Si* bei:

	+ 50°	0°	— 50°	— 100°	— 150°
zwischen	6·59	6·38	6·09	5·85	5·77
und	5·74	5·44	4·90	4·13	3·12
Differenz:	0·85	0·94	1·19	1·72	2·65

Die Atomwärmen der Metallverbindungen liegen:

zwichen	6·31	6·13	5·95	5·61	5·12
und	5·55	5·25	4·74	4·02	3·09
Differenz:	0·76	0·88	1·21	1·59	2·03

Ob eventuell in einem höhern Temperaturgebiet die Atomwärmen sich einander noch mehr nähern, wo also das Gesetz von Dulong und Petit den Charakter des Zufälligen verlieren würde, das zu entscheiden bleibt spätern Untersuchungen, die die Temperaturabhängigkeit der Atomwärmen bei höhern Temperaturen zu bestimmen hätten, überlassen.

Zusammenfassung.

Es wurde die Wärmekapazität von etwa 15 Metallen und 29 Metallverbindungen nach der Mischungsmethode für die drei Temperaturintervalle 17° bis 100°, 17° bis — 79°, 17° bis — 190° bestimmt. Die maximale Fehlergrenze betrug dabei 1% für die Bestimmungen selbst und 2% für die Abweichung der berechneten von der beobachteten spezifischen Wärme. Aus den erhaltenen drei mittlern Wärmekapazitäten wurden dann diejenigen für + 50°, 0°, — 50°, — 100°, — 150° berechnet.

Die für die Metalle gefundenen Resultate sind in einer tabellarischen Übersicht mit denen anderer Beobachter verglichen worden. Zwischen 17° und 100° zeigt sich in 11 Fällen von dem Mittel eine durchschnittliche Abweichung von 0·3%. Beim *Cu*, *Co* und *Cr* tritt eine grössere Differenz bis zu 5% auf, doch fallen hier meine Resultate mit denen namhafter Beobachter nahezu zusammen. Zwischen 17° und — 79° unterscheiden sich meine Werte von denen Behns durchschnittlich um 1%, von denen Tildens um 0·4%. In dem Intervall von 17° bis — 190° beträgt die durchschnittliche Abweichung von den Werten Behns 2·4%, von denen von Schmitz 1·6% und von denen Tildens 1·5%.

Für die Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Temperatur ergab sich sowohl bei den Metallen als auch bei den Metallverbindungen ein positiver Wert für $\frac{dc}{dt}$, ein negativer für $\frac{d^2c}{dt^2}$. Es ergab sich daraus als Regel zwischen + 50° und — 150°, dass der Temperaturkoeffi-

zient mit steigender Temperatur abnimmt. Eine Ausnahme hiervon machen nur *Pb* und *Bi*, für welche $\frac{d^2c}{dt^2}$ einen positiven Wert annahm. Für den Verlauf der spezifischen Wärme oberhalb $+50^0$ und unterhalb -150^0 lassen die experimentellen Bestimmungen dieser Arbeit keine positiven Aussagen zu, da die zur Berechnung von c_t angewandte Formel für die Extrapolation ihre Bedeutung verliert.

Die Abweichung der spezifischen Wärme der Metallverbindungen von dem nach der Mischungsregel berechneten Werte lag bei fast der Hälfte aller Verbindungen innerhalb der hierfür angegebenen Fehlergrenze von 2%. In den übrigen Fällen lag die Differenz im allgemeinen innerhalb 4%. Das Koppsche Gesetz hat sich somit zwar nicht als streng gültig, aber doch als Annäherungsgesetz erwiesen. Hinsichtlich der Richtung in der Abweichung ist zu bemerken, dass die spezifische Wärme der *Mg*-Verbindungen ohne Ausnahme kleiner, die der *Sb*-Verbindungen fast durchweg grösser als der berechnete Wert ist.

Die Atomwärmen der Metalle sowie der Metallverbindungen nehmen entsprechend der spezifischen Wärme mit wachsender Temperatur zu. Sie nähern sich in dem Intervall zwischen $+50^0$ und -150^0 einander mit steigender Temperatur.

Zum Schluss sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. G. Tammann für seinen freundlichen Rat und Beistand meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für Physikalische Chemie, 1909.

Die Metastabilität unserer Metallwelt. I.

Von

Ernst Cohen und Katsuji Inouye.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 9. 09.)

1. Vor kurzem hat der eine von uns in der achten Abhandlung seiner „Physikalisch-chemischen Studien am Zinn" nachgewiesen, dass mechanisch stark beanspruchtes Zinn (forciertes Zinn) sich in einem metastabilen Zustand befindet, der sich nicht allein durch Temperaturerhöhung, sondern auch durch „Impfen" (Infektion, Keimwirkung) in einen den herrschenden äussern Verhältnissen entsprechenden stabilern Zustand überführen lässt. Schon damals wurde die Vermutung ausgesprochen, dass wir hier einer Erscheinung (Forcierkrankheit) gegenüber stehen, die bei allen Metallen eintreten muss, die mechanisch stark beansprucht werden. Die vorliegende Untersuchung bezweckt, die Richtigkeit dieser Auffassung zu prüfen.

2. Als Ausgangspunkt dienten nicht nur die in der oben erwähnten Abhandlung beschriebenen Erfahrungen, sondern auch die von Spring[1]) in seiner schönen Arbeit: „Sur la diminution de densité qu'éprouvent certains corps à la suite d'une forte compression etc." mitgeteilten Tatsachen. Wir geben zunächst den Teil der betreffenden Untersuchung, der für uns von Wichtigkeit ist, mit Springs eigenen Worten wieder: „Il s'agit, à présent, de vérifier si la matière de ces fils pressés est vraiment dans un état physique particulier. Il suffit de s'assurer, pour cela, si un métal qui a flué à froid, renferme plus ou moins d'énergie que s'il a cristallisé librement.

Il est clair que les méthodes thermochimiques ne peuvent être d'aucun usage dans le cas présent, parceque leur précision n'est pas assez grande. Il en est autrement de la méthode électrochimique, qui est d'une sensibilité exquise.

On sait en quoi consiste cette méthode. Si on plonge dans une

---

[1]) Bulletin de l'Acad. Royal de Belgique. Classe des sciences no. 12, 1066 (1902). Zitat nach Separatabdruck.

électrolyte deux fils d'un même métal et que l'on ferme le circuit extérieurement à l'électrolyte, après avoir intercalé un galvanoscope sensible, on ne constate aucun courant de certaine durée si les deux fils sont identiques, mais si l'un d'eux est dans un état moléculaire différent, il s' établit un courant durable dont le sens est donné parce que le fil qui renferme le plus d'énergie devient anode (il se dissout), tandis que l'autre devient cathode. J'ai donc coupé en deux les fils que j'avais préparés. L'une des moitiés a été reservée et l'autre moitié a été recuite dans une étuve à une température un peu inférieure au point de fusion, pour lui permettre de reprendre son état normal. La question de savoir si le retour à cet état normal a été complet, oui ou non, reste ouverte, cela n'a d'ailleurs pas grande importance, puisqu'il s'agit plutôt de la constatation d'un fait que de sa mesure. Quoi qu'il en soit, je dirai que les fils recuits différaient, d'une manière évidente, des fragments réservés. Leur surface avait perdu son poli et on pouvait constater, à la loupe, surtout avec l'étain et le bismuth, une certaine texture cristalline qui faisait défaut d'abord. Le fil de bismuth était, au reste, devenu d'une grande fragilité.

J'ai préparé alors les électrolytes destinées à chacun des couples de fils. C'étaient des solutions de chlorures ou de nitrates, selon les cas, ainsi qu'on le verra dans le tableau suivant. En vue de mesurer la force électromotrice développée dans chaque métal, j'ai fait usage de la méthode bien connue de Poggendorff. Pour chaque métal, je me suis assuré d'abord qu'en plongeant dans l'électrolyte des électrodes formées exclusivement à l'aide de fils flués ou de fils recuits, il ne se produisait pas de courant, si ce n'est au moment de l'immersion des électrodes. L'électrolyte était, naturellement, dans un thermostat. La température était de 20°.

En faisant alors des couples à l'aide d'une électrode de fil flué et une autre de fil recuit, j'ai obtenu chaque fois, un courant caractérisé par sa constance, durant parfois toute une journée. Le tableau suivant montre le voltage observé dans ces essais.

	Electrodes fluées	Electrolytes	Electrodes recuites	Volts
1.	Etain	$SnCl_2$	Etain	0·00011
2.	Plomb	$Pb(NO_3)_2$	Plomb	0·00012
3.	Cadmium	$CdCl_2$	Cadmium	0·00020
4.	Argent	$AgNO_3$	Argent	0·00098
5.	Bismuth	$Bi(NO_3)_3 + {}^1/_2\, HNO_3$	Bismuth	0·00385

Ce tableau prouve qu'il y a vraiment une différence d'énergie entre les électrodes fluées et recuites. Le voltage n'est pas grand, il est vrai, toutefois il est intéressant de remarquer qu'il est moins faible pour l'argent et le bismuth, qui sont aussi les métaux qui accusent, déjà à la simple inspection, la plus grande différence dans la comparaison d'un fil flué avec un fil normal. Mais la grandeur du voltage n'a qu'une importance secondaire dans l'examen qui nous occupe: c'est le sens du courant qui doit surtout fixer notre attention. Avec les quatre premiers métaux, l'électrode fluée a toujour été anode (elle se dissolvait), tandis que l'électrode recuite a été cathode. Avec le bismuth, au contraire, le courant a marché en sens inverse: l'électrode fluée était cathode et l'autre anode. A fin de contrôle, j'ai varié les conditions de ces expériences. Des tiges coulées, recuites et brillantes, d'étain ont été exposées à l'action d'une solution d'acide chlorhydrique faible jusqu' à l'apparition des figures de corrosion; nous dirons, pour abréger, jusqu' à ce qu'elles fussent damassées.

Plongées alors dans l'électrolyte $SnCl_2 . aq$, elles n'ont permis de constater aucun courant, ce qui démontrait leur homogénéité. L'une des tiges a été retirée alors de l'électrolyte, séchée, raclée, pour enlever le damas, et brunie à l'aide d'une agate. Replacée dans l'électrolyte, elle a développé un courant de 0·00015 Volt, l'étain bruni étant anode.

Les conditions ont ensuite été renversées: la tige damassée a été raclée et brunie, tandis que celle qui avait été brunie a été damassée. Le courant s'est renversé, et, vingt-quatre heures après, la situation était encore la même. Les choses ont été renversées une troisième fois avec le même succès.

Ces expériences ont été répétées aussi avec des tiges de plomb et des tiges de cadmium; elles ont donné les mêmes résultats. Il est à noter que le voltage était beaucoup plus élevé dans le cas du cadmium et qu'il suffisait de frotter une tige de cadmium damassé avec du papier de verre pour qu'elle devint anode. Toutefois, les expériences à l'aide du plomb et du cadmium sont plus délicates, à cause de la facilité avec laquelle ces métaux s'oxydent à l'air.

Enfin, au lieu d'employer des tiges coulées de ces métaux, j'ai fait usage de rubans formés par laminage à froid. Les résultats ont concordé avec les précédents. Quand on plonge deux rubans laminés d'un même métal dans une électrolyte, il n'y a pas de courant, si ce n'est dans l'instant de l'immersion. Mais si, après avoir traité l'un des rubans par un acide jusqu'à l'apparition du damas et l'avoir lavé parfaitement, on le plonge

dans l'électrolyte, on constate qu'il est devenu cathode, tandis que l'autre ruban est anode. Ces faits convergent tous vers le même point, savoir: qu'un métal qui a subi une déformation à froid, par la compression ou le laminage, renferme plus ou moins d'énergie moléculaire dans les parties qui ont flué; celles-ci se dissolvent généralement plus vite dans les acides, ou dans les électrolytes, que les autres."

3. Vergleicht man diese Versuche mit denen, die in der Abhandlung über das Zinn mitgeteilt wurden, so ergibt sich das interessante Resultat, dass sowohl auf elektromotorischem Wege, wie durch Impfversuche nachgewiesen werden konnte, dass der Zustand des Metalles, der durch Ätzen sichtbar wird, der stabilere ist.

4. Wir haben nun versucht, nachzuweisen, dass auch bei andern Metallen der dort durch mechanische Bearbeitung hervorgerufene metastabile Zustand sich durch Impfen in einen stabilern zurückführen lässt.

5. Unsere Versuchstechnik gestaltete sich folgendermassen: Das zu untersuchende Metall (bzw. die Legierung) wurde zunächst in einer kleinen Walzenpresse, die Herr Dr. C. Hoitsema, Direktor der Reichsmünze hierselbst, uns freundlichst zur Verfügung stellte, zu dünnen Blättern ausgewalzt und mittels Alkohol und Äther entfettet. Sodann wurden mit der Scheere kleine Stücke (4×1 cm) abgeschnitten, die zu den Versuchen benutzt wurden. Man sucht nun für jedes Metall ein Ätzmittel und studiert die Bedingungen (Konzentration, Zeit, Temperatur), die zu den schönsten Ätzungen führen. Meistens ätzten wir ein Kreuz auf das Metall, so dass sich die betreffenden Stellen leicht wiederfinden liessen. Sodann wird das Metallblatt nach erfolgter Ätzung mit Wasser gut abgespült, um das Ätzmittel zu entfernen[1]), und auf ein zweites gewalztes (aber nicht geätztes) Blatt gelegt. Das Ganze bringt man nun, eventuell auf einer Unterlage von Asbestpapier, zwischen zwei 6 mm starke Eisenplatten, die sich an den vier Ecken verschrauben lassen. Eine grössere Anzahl solcher Vorrichtungen legt man in doppeltwandige Trockenschränkchen, die sich mittels geeigneter Heizflüssigkeiten (wir arbeiteten bei 100° mit Wasser, bei 184° mit Anilin) unbegrenzt lange Zeit auf konstanter Temperatur halten lassen. Jeder Versuch wurde eine grössere Anzahl Male wiederholt, je nachdem die Erscheinung, um die es sich handelte, mehr oder weniger stark ausgeprägt war.

Nachdem die Metallblätter längere Zeit miteinander in Berührung

---

[1]) Auch sehr verdünnte Ammoniaklösung leistet gute Dienste.

gewesen waren, wurden sie makroskopisch und mikroskopisch untersucht, um zu konstatieren, ob die Infektion eingetreten war.

6. Zunächst wurde festgestellt, ob die Ätzfiguren nicht einfach durch den Druck übertragen wurden. Zu diesem Zwecke wurde ein geätztes Blatt auf ein gewalztes gelegt und zwischen die Eisenplatten geschraubt. Nachdem das Ganze 17 Stunden bei Zimmertemperatur gelegen hatte, ergab sich, dass das gewalzte Blatt unverändert geblieben war, dass eine Übertragung der Figuren nicht stattgefunden hatte.

7. Erhöht man die Temperatur auf 100°, so tritt alsbald die Infektion ein, die sich darin kundgibt, dass auf dem gewalzten Metall ein kreuzförmiger Fleck erscheint, der sich in seinem Habitus mehr oder weniger von der Umgebung unterscheidet. Mikroskopisch beobachtet man, dass dieser Fleck deutlich kristallinisches Gefüge aufweist, während das umliegende Metall nicht oder nur schwach kristallisiert ist. Dass es sich bei der Impfung um eine Beschleunigung des stattfindenden Vorganges handelt, ergibt sich aus der Tatsache, dass auch ohne die Gegenwart der stabilern Phase die Kristallisation stattfindet, dann aber bei derselben Temperatur mit viel geringerer Geschwindigkeit.

8. Über die einzelnen Fälle möchten wir folgendes bemerken:

Zinn, Blei und Wismut wurden auch von Spring elektromotorisch untersucht. Nur das Wismut erfordert noch einige Worte. Nach Springs Messungen sollte das mechanisch beanspruchte Metall den stabilern Zustand bilden, da es in seiner Kette die Kathode bildete. In unsern Versuchen dagegen zeigt es sich dem geätzten Metall gegenüber metastabil. Wir hoffen, später das elektromotorische Verhalten unseres Materials zu untersuchen, um feststellen zu können, ob hier ein Widerspruch bestehen bleibt.

9. Nachdem wir die Infektion eines gewalzten Metalles durch geätzte Blätter desselben Metalles studiert hatten, untersuchten wir auch die Wirkung ungleichnamiger Metalle aufeinander. Denkbar wäre es, dass die stabile Phase eines Metalles A das gewalzte Metall B zur schnellern Umwandlung zwingen könnte, falls A und B isomorph kristallisieren. Umgekehrt liegt dann die Annahme auch nahe, dass bei Metallen, die Mischkristalle zu bilden nicht imstande sind, die Erscheinung ausbleiben würde.

Nun bilden nach den Untersuchungen von Tammann und seinen Schülern[1]) Zink und Blei wahrscheinlich nicht Mischkristalle. Es ge-

[1]) Z. f. Elektroch. **14**, 789 (1908). Vgl. speziell die Tabelle auf S. 794—795.

Tabelle.

Versuchs-nummer	Name des Metalles		Ätzmethode	Temperatur	Versuchs-dauer in Stunden	Ergebnis	Bemerkungen über das Aussehen des Kreuzes auf dem gewalzten Metall nach dem Impfversuch
	Geätztes	Forciertes					
1	Blei	Blei	HNO_3 (1 : 1) 10 Min.	100°	17	+	schwach aber deutlich.
2	Blei	Blei	HNO_3 (1 : 1) 10 „	180	17	+	schwach aber deutlich
3	Blei	Blei	HNO_3 (1 : 1) 10 „	180	17	+	stark
4	Blei	Blei	HNO_3 (1 : 1) 30 „	180	17	+	stark
5	Blei	Blei	HNO_3 (1 : 1) 30 „ mit NH_4OH nachgewaschen	180	20	+	deutlich
6	Blei	Blei	HNO_3 (1 : 1) 30 Min.	Zimmertemperatur	17	—	—
7	Blei	Zink	HNO_3 (1 : 1) 30 „	180°	17	—	—
8	Blei	Kupfer	HNO_3 (1 : 1) 30 „	180	45	—	—
9	Zink	Zink	$HCl + KClO_3$ 10 „	100	38	+	nach 14 Stunden keinen Effekt
10	Zink	Zink	$HCl + KClO_3$ 10 „	100	38	+	nach 14 Stunden keinen Effekt
11	Zink	Zink	$HCl + KClO_3$ 10 „	180	14	+	schwach
12	Zink	Zink	$HCl + KClO_3$ 10 „	180	41	+	deutlich
13	Zink	Zink	HNO_3 (1 : 1) 20 Stdn.	180	41	+	schwach
14	Messing	Messing	HNO_3 konz. 2 „	180	17	+ ?	makroskopisch deutlich; mikroskopisch nicht bedeutender Unterschied mit der Umgebung
15	Messing	Messing	HNO_3 „ 2 „	auf freier Flamme erhitzt	48	+	mikroskopisch deutlich; auch die Umgebung ist kristallinisch geworden
16	Messing	Kupfer	HNO_3 „ 2 „	„ „ „ „	45	+	sehr schwach
17	Nickel	Nickel	HNO_3 „ 24 „	„ „ „ „	20	—	—
18	Nickel	Nickel	HNO_3 „ 24 „	„ „ „ „	72	—	das Metall hatte sich oxydiert
19	Kupfer	Kupfer	$HCl + KClO_3$ 1½ „	„ „ „ „	41	+	sehr schwach
20	Kupfer	Nickel	$HCl + KClO_3$ 1½ „	„ „ „ „	72	—	auch die Umgebung ist kristallinisch geworden
21	Nickel	Nickel	HNO_3 konz. 20 „	„ „ „ „	72	—	auch die Umgebung ist kristallinisch geworden
22	Wismut	Wismut	HNO_3 „ 2 „	100°	48	+	deutlich

lang uns denn auch nicht, gewalztes Zink bei 180° (in 17 Stunden) mittels geätzten Bleies zu infizieren. Da indes über die Fähigkeit der Stoffe, Mischkristalle zu bilden, das letzte Wort noch nicht gesprochen ist[1]), wäre es verfrüht, dieses Ergebnis schon jetzt verallgemeinern zu wollen.

10. Die vorstehende Tabelle enthält eine Zusammenstellung unserer Ergebnisse.

Wir glauben, auf Grund unserer Erfahrungen den Satz aufstellen zu dürfen, dass die Metalle, wie wir sie im täglichen Leben kennen, sich in einem metastabilen Zustande befinden; nicht allein durch Temperaturerhöhung, sondern ebenfalls durch Impfen mit der unter den obwaltenden Verhältnissen stabil(er)en Form lässt sich die Umwandlung in die stabil(er)e Form in hohem Masse beschleunigen.

Im Zusammenhang mit unsern jüngsten Untersuchungen über die Forcierkrankheit des Zinns können wir obiges auch so ausdrücken: alle mechanisch beanspruchten Metalle unterliegen der Forcierkrankheit.

11. Die Versuche weisen darauf hin, dass in dem Masse, wie die Schmelztemperatur eines Metalles eine höhere ist, innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles die Umwandlung erst bei höherer Temperatur mit deutlich merkbarer Geschwindigkeit verläuft. Dies ist in Übereinstimmung mit der bekannten Tatsache, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur im allgemeinen ein Maximum aufweist.

12. Dass bei dem Übergang in den stabilern Zustand (Wachsen der Kristalle) Verschiebungen in dem betreffenden Material stattfinden können, liegt auf der Hand.

13. Ganz besonders interessant gestalten sich die erwähnten Ergebnisse in ihrer Anwendung auf technische Probleme. Es seien hier einige Fälle erörtert, die uns bisher bekannt geworden sind, und deren Erklärung nunmehr eine einfache zu sein scheint.

Für den Zerfall, den der Zinnüberzug des Weissblechs aufweist, verweisen wir auf die oben zitierte 8. Abhandlung über das Zinn.

Ein zweiter Fall liegt beim Messing vor:

14. Vor mehrern Jahren wurde dem einen von uns seitens der bekannten Lampenfabrik der Firma Ehrich und Graetz in Berlin folgende Mitteilung gemacht: Bei der Fabrikation von Petroleumlampen, die aus gewalztem Messingblech (62·5% Kupfer, 37·5% Zink) hergestellt

[1]) Vgl. z. B. Bruni, Über feste Lösungen; Ahrens Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge **6**, **29** (**1901**). Feste Lösungen und Isomorphismus, Leipzig 1908.

wurden, ereignet es sich häufig, dass neue sowohl wie gebrauchte Lampen nach einiger Zeit eine tiefgehende Korrosion aufwiesen, die sie untauglich machte. Der Zusammenhang im Material geht ganz verloren; es bilden sich Risse und Löcher. Die genannte Firma war so liebenswürdig, uns mehrere solcher korrodierter Behälter, „die ihr aus den verschiedensten Teilen der Welt zugegangen waren“, zur Verfügung zu stellen. Fig. 1 stellt einen solchen Behälter dar (etwa in $^{2}/_{3}$ der natürlichen Grösse), der nach drei Jahren (bei Zimmertemperatur) in

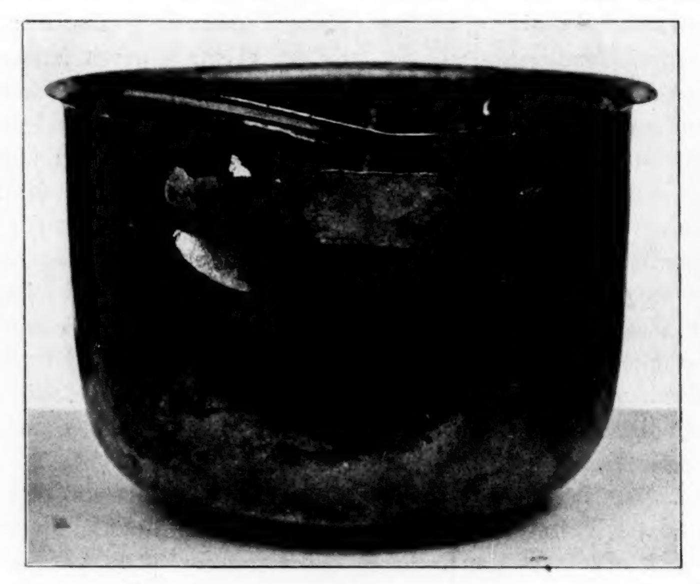


Fig. 1.

den Zustand gelangt war, den die Figur (nach einem Photogramm) zeigt. Aber auch neue Behälter zeigen kurz (z. B. zwei Monate) nach der Fabrikation bereits die Anfänge der Korrosion. Das Metall bleibt dabei völlig glänzend; die Analyse ergab, dass es aus 62·5 % Kupfer und 37·5 % Zink zusammengesetzt ist. Über die Darstellung solcher Lampenteile gingen uns seitens Herrn E. Elias (Messingwerk Marienfelde-Berlin), dem wir für seine ausführliche Auskunft auch hier unsern besten Dank abstatten möchten, folgende Mitteilung zu: Das benutzte Messingblech von der oben angegebenen Zusammensetzung wird kalt gewalzt, sodann in einem Retortenofen erhitzt, an der Luft abgekühlt und nunmehr wieder gewalzt. In dieser Weise wird die durch das Kaltwalzen geschaffene Härte der Bleche wieder aufgehoben. Die Messing-

bleche werden nun weiter durch „Forcierung“ in einer Presse in die gewünschte Form gebracht. „Während man früher vorsichtig arbeitete und das Blech nach und nach „drückte“, muss jetzt z. B. aus einem Bleche von 0·48 mm Stärke durch zwei Druckmanipulationen unter der Presse der Behälter entstehen·“ Das Material wird somit in hohem Masse beansprucht, und mit der grössern Beanspruchung wird die Tendenz, einem mehr stabilen Zustand zuzustreben, steigen. Das korrodierte Material zeigt denn auch unter dem Mikroskop die nämliche Struktur wie geätztes Messingblech (Fig. 2), während die „gesunden“ Teile dasselbe Aussehen haben, wie frisch gewalztes Messing. Die eingetretene Rekristallisation, der Übergang des metastabilen Zustandes in einen stabilern, hat stellenweise zum völligen Zerfall des Materials geführt.



Fig. 2.

Ganz in Übereinstimmung mit der oben entwickelten Auffassung sind nun noch folgende Mitteilungen des Fabrikanten: Lampen, die bei tiefer Temperatur (z. B. draussen) gut erhalten blieben, werden korrodiert, wenn man sie im geheizten Zimmer verwendet. Die Beschleunigung durch die Temperaturerhöhung ist hier evident.

Dass die Erscheinung in den letzten Jahren häufiger beobachtet wurde als früher, dürfte seine Erklärung darin finden, dass, wie oben mitgeteilt wurde, die Beanspruchung des Materials beim „Forcieren“ bei dem jetzt befolgten Herstellungsverfahren eine namhaft grössere ist, als früher.

15. Ein drittes Beispiel der Forcierkrankheit (bei Messing) liefert uns der in Fig. 3 (nach einem Photogramm in natürlicher Grösse) abgebildete Türgriff. Auch hier ist das forcierte Metall schon stark korrodiert.

16. Schliesslich sei hier noch ein vierter Fall erwähnt. In der Chemiker-Zeitung[1]) teilte eine deutsche Schwefelsäurefabrik vor mehrern Jahren folgendes mit: „Im verflossenen Sommer zeigten sich an einem unserer Schwefelsäuresysteme auf der Decke der Hauptkammer, die erst ein Jahr in Betrieb war, feuchte Stellen in grosser, besonders an heissen Tagen fortgesetzt zunehmender Anzahl. Das Blei ist an diesen Stellen vollkommen brüchig, jedoch keineswegs chemisch an-

[1]) Chemiker-Zeitung **24**, 35 (1900).

gegriffen, was ja auch bei durchaus nicht forciertem Kammerbetriebe in so kurzer Zeit ausgeschlossen ist. Die Analyse gibt keinen Anhalt. Unserer Ansicht nach sind die Brüche auf Fehler beim Walzen zurückzuführen, was jedoch von dem betreffenden Fabrikanten, einer niederrheinischen Firma, bestritten wird ...."

Die betreffende Schwefelsäurefabrik teilte uns auf unsere Anfrage freundlichst mit, dass die Temperatur der genannten Bleidecke 40—60°

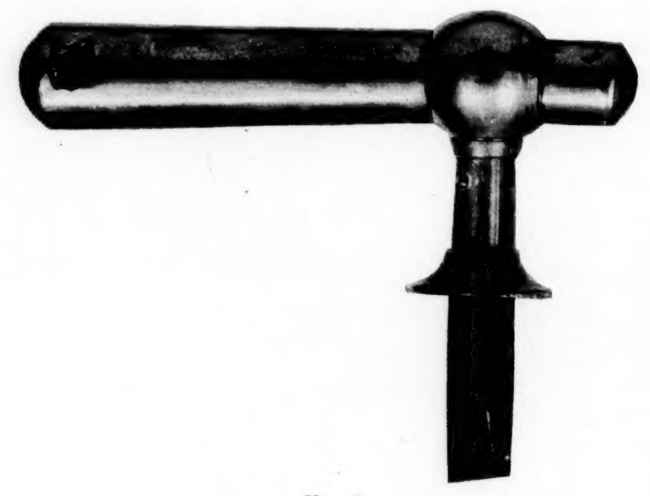


Fig. 3.

betragen hatte, und sandte uns seinerzeit (1902) einige Teile der Decke zu.

Es gelang damals nicht, eine Erklärung für die Erscheinung zu finden. Im Lichte der hier beschriebenen Untersuchungen liegt die Erklärung auf der Hand; die Temperatur (40—60°) war eine sehr günstige. Da das betreffende Material jetzt nicht mehr vorhanden ist, und auch die Schwefelsäurefabrik nicht mehr imstande war, uns dasselbe zu beschaffen, so kann eine neue Untersuchung an demselben leider nicht mehr ausgeführt werden.

Zusammenfassung.

1. Anschliessend an die früher publizierte Untersuchung über die „Forcierkrankheit" des Zinns wurde hier an einer Reihe von Beispielen nachgewiesen, dass dieselbe im allgemeinen bei forcierten Metallen auftritt. Wir können dies auch so ausdrücken: Die Metalle, wie wir sie

im täglichen Leben kennen, befinden sich in einem metastabilen Zustand. Derselbe geht nicht nur durch Temperaturerhöhung, sondern gleichfalls durch „Impfen“ (Infektion) in den den äussern Verhältnissen entsprechenden stabil(er)en Zustand über.

2. Es fanden einige Erscheinungen, die in der Technik eine gewisse Rolle spielen, durch die oben entwickelten Anschauungen eine einfache Erklärung.

Da noch manche andere für die Technik wichtige Erscheinung mit dem Eintreten der „Forcierkrankheit“ zusammenhängen dürfte, so richten wir an alle, denen diesem Gebiete zugehörige Fälle bekannt sind, die Bitte, uns davon in Kenntnis setzen zu wollen.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium
im September 1909.

Die Spektra der Erbiumverbindungen und die Valenzhypothese von J. Stark.

Von

K. A. Hofmann und **H. Kirmreuther.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 11. 09.)

Vor kurzer Zeit hat J. Stark[1]) auf dem Boden der jetzt herrschenden Elektronenlehre eine Hypothese der chemischen Valenz aufgestellt, zu deren Prüfung er die Vertreter der Experimentalchemie auffordert. Dazu erscheinen uns die spektralanalytischen Messungen geeignet, die wir an dem reinsten, von Hofmann und Burger[2]) dargestellten Erbiummaterial vorgenommen haben, und wir erlauben uns, hier zu zeigen, wie die Hypothese von Stark unsern Tatsachen entspricht, und wie weit sie den neuern Anschauungen der anorganischen Chemie gerecht wird.

Nach Stark liegen an der Oberfläche eines chemischen Atoms ausgedehnte positiv geladene Sphären und dazwischen oder auch darüber punktartige negative Elektronen. Die Bindung zweier Atome erfolgt, indem die elektrischen Kraftlinien eines solchen (negativen) Elektrons bei Annäherung eines zweiten Atoms zum Teil von den positiven Sphären des eigenen Atoms sich lösen und sich an positive Sphären des fremden Atoms heften, zum Teil an das eigene Atom gekettet bleiben. Die so betätigten Elektronen nennt Stark gesättigte Valenzelektronen. Ein ungesättigtes Valenzelektron aber ist nur an sein eigenes Atom gebunden und sendet alle seine Kraftlinien den positiven Sphären des eigenen Atoms zu. Als gelockertes Valenzelektron gilt ein solches, das zwar nicht an ein fremdes Atom gebunden ist, aber durch die Annäherung abstossender fremder Valenzelektronen von seinem Sitz auf seinem Atom um einen geringen Betrag fortgedrängt und somit gelockert ist.

Diese drei Arten von Elektronen beteiligen sich an der Lichtabsorption in verschiedener Weise. Die Bandenspektra der ungesättigten Valenzelektronen haben wenigstens bei den metalloidalen Elementen ihre untere Grenze im unzugänglichen Ultraviolett $\lambda = 0{\cdot}06\,\mu$. Die

[1]) Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik **5**, 124 ff. (1908).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 308 und **41**, 3783.

Bandenspektra gesättigter Valenzelektronen liegen oberhalb der Wellenlänge $\lambda = 0{\cdot}5\,\mu$, also im Ultrarot. Die Bandenspektra der gelockerten Valenzelektronen liegen oberhalb grösserer minimaler Wellenlängen als die Bandenspektren der ungesättigten Elektronen und sind um so weiter in der Richtung Ultraviolett—Ultrarot verschoben, je grösser die Lockerung ist. Für die sichtbar gefärbten Chromophore der organischen Farbstoffe und überhaupt für die Färbungen im sichtbaren Spektralgebiet kommen als Zentren der Absorption gelockerte Valenzelektronen in Betracht.

Mit diesem Teil der Starkschen Hypothese beschäftigt sich die folgende experimentelle Prüfung.

Für eine derartige Untersuchung sind nun die Absorptionsspektra von gelösten Salzen nicht geeignet, weil durch das Lösungsmittel die Erscheinungen sehr stark beeinflusst werden, und zwar, wie sich zeigen wird, stets in dem Sinne, dass die Absorptionen breiter und verwaschener werden. Auch müssen, um einen Vergleich der verschiedenartigen Erbiumverbindungen zu ermöglichen, die Bedingungen so gewählt werden, dass sie für alle in Betracht kommenden Stoffe in gleicher Weise erfüllt werden können. Nun gibt es aber für die wichtigsten Erbiumverbindungen, wie Oxyd, Oxalat, Sulfid kein indifferentes Lösungsmittel, und um diese Stoffe nicht auszuschliessen, mussten die festen Substanzen untersucht werden, und zwar in pulverigem Zustand, wie sie eben durch Fällen, Verglühen usw. erhalten werden.

Als sehr charakteristisch für alle festen wasserfreien Erbiumverbindungen hat sich die Oberflächenfärbung erwiesen, die mit der Lichtabsorption in nahem Zusammenhang steht; denn wenn Lichtstrahlen auf die Oberfläche eines Körpers auftreffen, so wird ein Teil derselben reflektiert. Die übrigen Strahlen dringen bis zu einer gewissen Tiefe in das Innere der Substanz ein. Ein Teil derselben wird absorbiert, ein anderer Teil wird von der Substanz wieder ausgesandt, und zwar nach allen Seiten hin, und gesellt sich den regelmässig reflektierten Strahlen zu. Von diesem zweiten, also der Absorption unterworfenen Teil hängt die Oberflächenfärbung des Körpers ab, die also nur dann charakteristisch sein kann, wenn das Absorptionsvermögen der Substanz sehr gross ist, so dass die regelmässig reflektierten Strahlen das Spektrum nicht verdecken können. Dies ist nun bei allen hier untersuchten Erbiumverbindungen der Fall, obwohl die Färbung dem unbewaffneten Auge nur wenig auffällt. Erbiumoxyd sieht bei Tageslicht schön, aber nicht intensiv hell rosenrot aus, das trockene Sulfat und Chlorid erscheinen fast farblos, weil die Absorptionsgebiete in komplementären Teilen des Spektrums liegen.

Untersucht man aber das von Erbiumverbindungen reflektierte Licht einer Bogenlampe oder eines Auerbrenners mit dem Spektralapparat, so erscheinen, wie schon W. Crookes[1]) gefunden, und J. A. Anderson[2]) bestätigt hat, auf hellem Grund schwarze Linien und Liniengruppen von der Schärfe der Fraunhoferschen Linien. Die Messungen von K. A. Hofmann[3]), und Günther Bugge haben ergeben, dass die Linien regelmässig gruppiert sind derart, dass die Glieder der einzelnen Gruppen fast gleiche Wellenunterschiede aufweisen. Doch liegen die Linien des Oxydes stellenweise so dicht beisammen, dass ihre Zugehörigkeit zur einen oder andern Gruppe oft fraglich erscheint. Viel übersichtlicher ist das Spektrum von wasserfreiem Chlorid und Sulfid, wie die bald folgende Abbildung zeigt.

Zur Darstellung von Erbiumsulfid, Er_2S_3, wird das trockene Sulfat im absolut trockenen Schwefelwasserstoffstrom bei beginnender Rotglut 9 Stunden lang erhitzt. Der hellbraune Rückstand entspricht der Zusammensetzung Er_2S_3, ist völlig frei von Sulfat, wird von kaltem Wasser langsam, beim Kochen rasch in Schwefelwasserstoff und Oxyd gespalten.

Das wasserfreie Chlorid gewinnt man durch Erhitzen von Erbiumsulfid im trockenen Chlorwasserstoffstrom auf Rotglut während 8 Stunden. Da dieses Chlorid sehr leicht Wasser anzieht, wurde das Material in den Hohlraum zwischen zwei ineinander gesteckten dünnwandigen Reagenzgläsern gebracht und durch Wachs gegen Luftzutritt geschützt. Durch Eingiessen von flüssiger Luft in das innere Glas oder durch Einsenken einer galvanischen Heizspirale konnte das Objekt auf verschiedene mittels Thermosäule messbare Temperaturen gebracht werden. Das von der positiven Kohle einer Bogenlampe ausgehende, durch eine Quarzlinse auf das Objekt konzentrierte Licht wurde unter einem spitzen Winkel gegen einen Doppelprismenapparat von Steinheil reflektiert. Direkt erkennbar waren Wellenunterschiede von 0·2 λ.

Diese Versuchsanordnung wurde bei allen festen Substanzen beibehalten.

Das neutrale Sulfat wurde durch Abrauchen des Nitrates mit Schwefelsäure und Erhitzen auf 585° bis zur Gewichtskonstanz erhalten, das basische Sulfat durch zweistündiges Erhitzen auf 850°.

Das Oxyd kann sowohl aus dem Oxalat als auch aus dem Sulfat durch Glühen bei 1050° erhalten werden, ohne spektralanalytische Verschiedenheit zu zeigen.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **242**, 78.

[2]) Astrophysikal. Journal **26**, 73.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3787.

Die Figur 1 stellt nur den grünen Teil aus dem Erbiumspektrum dar, doch wurden auch die Linien im Rot, Blau und Violett bis an die Grenze der Sichtbarkeit gemessen und bei den später folgenden Betrachtungen mit berücksichtigt.

Absolut vollständig sind unsere Bestimmungen auch im grünen Teil nicht, da die schwächsten Absorptionen von dem normal reflek-

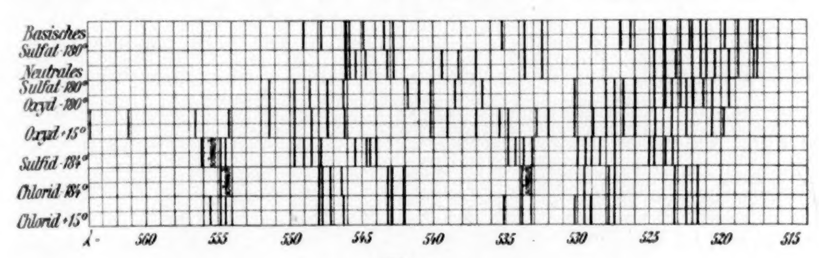


Fig. 1.

tierten Licht verdeckt werden können. Doch genügen unsere Beobachtungen, um die wesentlichsten Gesetzmässigkeiten abzuleiten.

Bei der Betrachtung dieser Spektra fällt zunächst auf, dass Erbiumsulfid, Er_2S_3, und Erbiumchlorid, $ErCl_3$, die nach Struktur und chemischem Verhalten sehr grosse Unterschiede aufweisen, doch hinsichtlich der Lichtabsorption sich nur sehr wenig unterscheiden. Dies gilt auch für die andern hier nicht aufgezeichneten Teile des sichtbaren Spektrums.

Nun muss man bedenken, dass in andern Fällen geringfügige Änderungen in der chemischen Zusammensetzung die Lichtabsorption beträchtlich beeinflussen, so z. B. wandert der Hauptabsorptionsstreifen im Fluoresceïnkalium von λ489·3 auf λ504·8, wenn zwei Wasserstoffatome durch Brom ersetzt werden, wird also um 15·5 λ verschoben, und ähnliche Unterschiede finden sich fast überall bei den organischen Farbstoffen. Dagegen bringt in unserem Fall der Übergang von Erbiumchlorid in Erbiumsulfid eine maximale Verschiebung von nur 1·4 λ, von Erbiumchlorid in Erbiumoxyd von 1·7 λ und von Oxyd in Sulfat von 2·5 λ hervor.

Daraus folgt, dass die Lichtabsorption, d. h. die Schwingungsperiode der lichtabsorbierenden Elektronen von dem Bindungszustand des Erbiumatoms sehr wenig und jedenfalls nur mittelbar beeinflusst wird. Danach sind diese Elektronen nicht die bei der Bindung von Erbium an Schwefel, Chlor, Sauerstoff oder Säurerest ursächlich wirkenden „gesättigten Valenzelektronen". Diese Folgerung steht in bestem Einklang mit dem von Stark[1]) ausgesprochenen Satz, dass vermutlich alle

[1]) Jahrbuch der Elektronik 5, 142 (1908).

Bandenspektren gesättigter Valenzelektronen im Ultrarot liegen, also nicht wie hier im sichtbaren Gebiet.

Da ausserdem die Lage der Bandenspektren gesättigter Valenzelektronen, wie Stark an dem Kohlendioxyd und dem Wasser gezeigt hat, mit der pro Valenzeinheit ausgelösten Verbindungswärme e durch die einfache Gleichung $\lambda = \frac{1{\cdot}86 \, . \, 10^{-16}}{e \, . \, 4{\cdot}2 \, . \, 10^{7} \, . \, 1{\cdot}2 \, . \, 10^{-24}}$ zusammenhängt, mussten sich die gefärbten Erden von den farblosen hinsichtlich der Bildungswärmen der Verbindungen erheblich voneinander unterscheiden, falls die Lichtabsorption der sichtbar gefärbten Erden durch gesättigte Valenzelektronen bewirkt wird. Die von Muthmann[1]) bestimmten Verbrennungswärmen sind für je 1 Äquivalent folgende: $^1/_6\, Al_2O_3$ 64·3 Kal., $^1/_4\, CeO_2$ 56·1 Kal., $^1/_6\, Pr_2O_3$ 68·7 Kal., $^1/_6\, Nd_2O_3$ 72·5 Kal., $^1/_6\, La_2O_3$ 74·1 Kal., lassen also für Praseodym, Neodym und Lanthan keine wesentlichen Unterschiede erkennen, obwohl Lanthanoxyd farblos ist, und Praseodym- wie Neodymoxyd gefärbt sind. Insbesondere das Neodymoxyd zeigt nach Wagner[2]) ein sehr charakteristisches Absorptionsspektrum.

Es lässt sich also auch hieraus schliessen, dass die Lichtabsorption der seltenen Erden im sichtbaren Gebiet nicht durch die bei der Herstellung der chemischen Bindungen tätigen gesättigten Valenzelektronen bewirkt wird.

Für die Bandenspektra der ungesättigten, d. h. von der Bindung des Metallatoms an Sauerstoff usw. nicht berührten Valenzelektronen kommt nach Stark[3]) nur das äussere ultraviolette Gebiet in Betracht, während das Bandenspektrum eines gelockerten Valenzelektrons um so weiter in der Richtung Ultraviolett-Ultrarot verschoben wird, je mehr durch den mittelbaren Einfluss der chemischen Bindung sein Halt an dem Metallatom gelockert wird. Diese gelockerten Valenzelektronen bedingen nach Stark die Lichtabsorption der sichtbar gefärbten Chromophore.

Nimmt man an, dass die Lichtabsorption der Erbiumverbindungen gleichfalls von gelockerten Valenzelektronen bewirkt wird, dann muss der chemische Bindungszustand des Erbiumatoms einen zwar nur mittelbaren, aber doch bemerkbaren Einfluss auf die Lage der Absorptionslinien ausüben. Aus unsern Messungen (siehe die Tafel 1) ergibt sich ohne weiteres, dass vom Chlorid zum Sulfid, Oxyd, Sulfat,

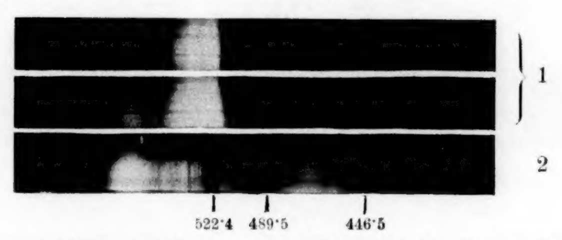
---

[1]) Lieb. Ann. **331**, 1 ff.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **42**, 123.

[3]) Loc. cit. 140, 143 und 148.

charakteristische, wenn auch, wie früher betont wurde, nicht sehr weitgehende Verschiedenheiten auftreten. Wir finden ausserdem, dass mit steigender Temperatur die Linien nur wenig[1]) (maximal um 0·5 λ) nach Rot verschoben werden, und weitere Versuche bis zu $+ 500^0$ aufwärts liessen als maximale Verschiebungen nur solche von 0·7 λ ca. beobachten. Der Temperatureinfluss auf die Lage der Absorptionen ist so gering, dass bei dem glühenden Erbiumoxyd helle Emissionsmaxima an Stelle der Absorptionen treten, wie das Photogramm zeigt:



1 ist das Spektrum des in einer Bunsenflamme glühenden Oxydes.
2 das Spektrum des von einem Auerbrenner auf dem Oxyd reflektierten Lichtes.

Fig. 2.

Nun hängt aber die Energie chemischer Bindungen ganz wesentlich von der Temperatur ab, wofür die Experimentalchemie zahllose Beispiele kennt. Da nun gesättigte Valenzelektronen die chemische Bindung bewirken, muss ihre Lichtabsorption oder Lichtemission mit der Temperatur sehr beträchtlich verschoben werden. Also kommen, wie die vorstehende Umkehr zeigt, solche gesättigte Valenzelektronen für die hier untersuchten Erscheinungen nicht in Betracht.

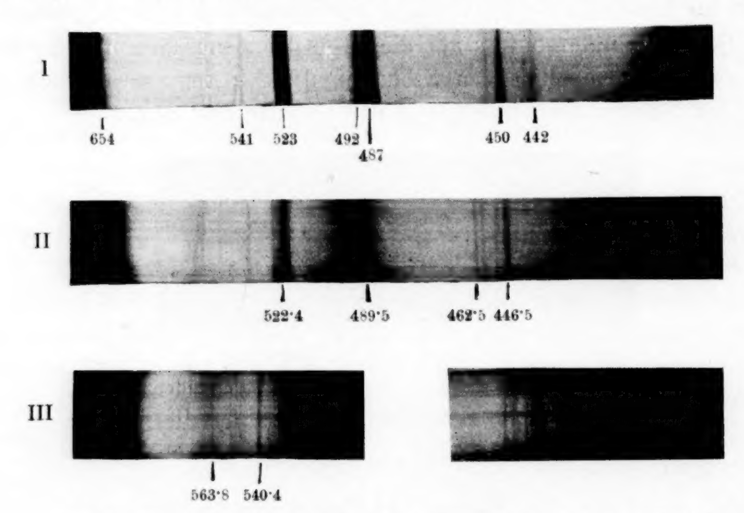
Von grosser Bedeutung ist nun die Veränderung, welche die Lichtabsorption der Erbiumverbindungen erfährt, wenn sie sich mit Wasser vereinigen. Das Reflexspektrum des festen, wasserhaltigen Nitrates besteht aus breiten, verwaschenen Streifen, aus denen sich nur bei der Temperatur der flüssigen Luft einzelne wenige Linien hervorheben. Es geht bei wachsendem Wasserzusatz völlig kontinuierlich in das wohlbekannte Spektrum der gelösten Erbiumsalze über, die sich voneinander nur sehr wenig unterscheiden, falls der Hydratisierungszustand vergleichbar ist.

Der sehr bedeutende Einfluss der Hydratbildung auf die Lichtabsorption der Erbiumverbindungen fällt um so mehr auf, als vorhin

---

[1]) Um den Einfluss der Temperatur auf die Lagen der einzelnen Linien genauer festzustellen, müssten unsere Versuche mit stärkerer Dispersion ausgeführt werden.

nachgewiesen wurde, dass ganz verschiedene Erbiumverbindungen in trockenem Zustande sehr ähnliche Spektra zeigen. Die Ursache der Verschiedenheit der Absorptionen gefärbter Salze, zumal der seltenen Erden, in verschiedenen Lösungsmitteln und verschiedenen Konzen-



I stellt die Absorption der 10%igen Nitratlösung bei zwei Minuten langer Exposition und Anwendung einer 1·5 cm dicken Schicht dar. Im Rot liegen zwei Streifen: λ 667 schwach und λ **654** stark. Ganz ähnlich erscheint die Lösung von Chlorid oder Sulfat.

II entspricht dem Reflexlicht des Oxydes bei + **15°**.

III desgleichen, nur mit Abänderungen in der Expositions- und Entwicklungsdauer, weil die verschiedenen Spektralteile verschieden stark auf die Platte wirken.

Viel schärfer und vollständiger als durch die Photographie wird indes die Aufnahme durch das beobachtende Auge zumal im roten und gelbgrünen Gebiet.

Fig. 3.

trationen liegt nach Harry C. Jones darin[1]), dass sich sowohl die Moleküle des Salzes als auch dessen Ionen mit einer gewissen Zahl von Molekülen des Lösungsmittels zu Solvaten verbinden, die also nicht nur, wie längst bekannt im festen, sondern auch im gelösten Zustande existieren.

Durch die Bildung von Solvaten, unter denen die Hydrate die grösste Bedeutung haben, werden also die gelockerten Valenzelektronen des Erbiumatoms bedeutend stärker beeinflusst als durch den Über-

---

[1]) Chem. Zentralblatt 1909, I, 1299.

gang (der Valenzbindungen) des Chlorides in Sulfid oder Oxyd und dessen wasserfreie Salze mit Sauerstoffsäuren.

Daraus ergibt sich nun ein beachtenswerter Zusammenhang zwischen der Hypothese von Stark und nach den neuern Anschauungen, die insbesondere Werner auf dem Gebiete der anorganischen Chemie entwickelt hat. Denn die Bildung von Solvaten, Hydraten und andern Molekularverbindungen beruht nach Werner auf der Absättigung von Affinitäten, die nicht in den Valenzbindungen befriedigt werden, die neben den Valenzen tätig sind, und die er deshalb Nebenvalenzen nennt. Wenn nun die gelockerten Valenzelektronen von der Hydratbildung, also von der Betätigung der Nebenvalenzen empfindlich berührt werden, so liegt die Annahme am nächsten: die gelockerten Valenzelektronen bewirken die Nebenvalenzbindungen ebenso wie die gesättigten Valenzelektronen die normalen Hauptvalenzbindungen.

Diese Annahme und mit ihr die Hypothese von Stark lassen sich auf ihre Brauchbarkeit folgenderweise prüfen. Wenn die gelockerten Valenzelektronen die Nebenvalenzbindungen der Solvate und anderer Molekülverbindungen bewirken sollen, dann müssen die elektrischen Kraftlinien des gelockerten Valenzelektrons von dem Metallatom sich teilweise entfernen und sich an das zu bindende Wasser-, Alkohol- oder sonstige Molekül anschliessen.

Nach J. Stark sind die Kraftlinien eines gelockerten Valenzelektrons von dem Atom weg stark nach aussen gekrümmt wie die Figur 4[1]) zeigt.

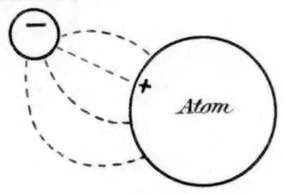


Fig. 4.

Die Ablenkung elektrischer Kraftlinien hängt nach einem bekannten Satz der Elektrizitätslehre von der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Stoffes ab, derart, dass umso mehr Kraftlinien von ihrer ursprünglichen Richtung abweichen und in das Dielektrikum eindringen, je grösser die Dielektrizitätskonstante des in der Nähe befindlichen Stoffes ist. Also werden Wasser, Alkohole, Ketone, Ammoniak wegen ihrer ungewöhnlich hohen D-Konstante elektrische Kraftlinien in sich aufnehmen, d. h. im Sinne von Stark gebunden werden, und in der Tat zeigen diese Stoffe die wirksamsten Nebenvalenzen, denn sie beteiligen sich in zahllosen Fällen[2]) an der Bildung beständiger Molekülverbindungen.

---

[1]) Jahrbuch der Elektronik **5**, 133 (1908). [2]) Werners neuere Anschauungen auf dem Gebiete anorganischen Chemie. Vieweg, Braunschweig.

Diese Beziehungen zwischen der Hypothese von Stark, der Elektrizitätslehre und den modernen Anschauungen der anorganischen Chemie sollen später an anderm Orte und auf Grund eines andern Tatsachenmateriales noch ausführlich erörtert werden.

Hier muss noch gezeigt werden, wie die Betätigung von Nebenvalenzen stärkster Art auf das Erbiumspektrum wirkt.

Das Erbiumacetylacetonat $Er \equiv (CH_3 . \underset{\displaystyle -O}{\overset{|}{C}} : CH . CO . CH_3)_3$ gehört zu den innerkomplexen Salzen, d. h. die an sich schwache Hauptvalenzbindung von Erbium an das Enolsauerstoffatom wird durch die Nebenvalenzen des Ketonwasserstoffes derart unterstützt, dass diese Verbindung ganz ungewöhnlich festen Charakter hat. Im reflektierten Licht zeigt nun dieses Erbiumacetylacetonat ein ganz anderes Spektrum als die nur durch Hauptvalenzen zusammengehaltenen, vorhin untersuchten Salze.

Man gewahrt von $\lambda 532 - \lambda 529$ nur ein ganz schwaches Absorptionsband, von $\lambda 524 - \lambda 518$ ein etwas stärkeres Absorptionsband, das von links nach rechts an Stärke zunimmt. In $5\,^0/_0$iger alkoholischer Lösung erscheinen im durchfallenden Licht folgende Absorptionen: $\lambda 658 - 649$ mittelstark, $\lambda 545{\cdot}8$ sehr schwach, $\lambda 542{\cdot}1$ sehr schwach, $\lambda 532 - 530$ mittel, von $\lambda 527 - 516$ sehr stark, $\lambda 489 - 487$ schwach, $\lambda 462 - 459$ stark, $\lambda 457 - 447$ stark. Durch Vergleich mit dem Spektrum des gelösten Nitrates S. 318 erkennt man den bedeutenden Einfluss der betätigten Nebenvalenzen auch auf die Absorptionen im durchfallenden Licht.

Die Zahl der gelockerten Valenzelektronen im Molekül der Erbiumverbindungen, soweit sie an der Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums beteiligt sind, lässt sich schon mit ziemlicher Sicherheit bestimmen, wenn man das in Fig. 1 aufgezeichnete grüne Gebiet betrachtet. Dieses liegt so weit getrennt von den Absorptionen im Rot und Blau, dass ein Übergreifen der Linien ausgeschlossen ist. Vgl. Fig. 5. Man erkennt aus Fig. 1 am Chlorid und Sulfid eine Anordnung der Linien in 2×3 gesonderte Gruppen, die auch bei dem Oxyd (bei $+15^0$ gemessen), unschwer aufzufinden sind, worüber schon früher[1]) teilweise Mitteilung gemacht wurde. Im roten, blauen und im violetten Gebiet erscheinen nur je drei Gruppen sowohl bei Chlorid und Sulfid als auch bei dem Oxyd, weshalb man auch im Grün die 2×3 Gruppen in der Weise sondern darf, dass stets, also im ganzen sichtbaren Spektrum, je drei Gruppen als zusammengehörig gelten.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3738 (1908).

Dass diese Einteilung tiefer begründet ist, ergibt sich aus der Betrachtung des Temperatureinflusses auf die einzelnen Gruppen. Bei dem Chlorid wird die Gruppe um $\lambda 555$ und die Gruppe um $\lambda 534$ durch Herabsinken der Temperatur von $+15^{0}$ auf -184^{0} so geschwächt, dass sie nur eben noch erkennbar bleibt, ohne dass aber die Lage der noch vorhandenen Absorption wesentlich verschoben ist. Ebenso wird bei dem Sulfid, für das in der Fig. 1 nur die Messung bei -184^{0} sowohl die Gruppe um $\lambda 555$, als auch die um $\lambda 534$ geschwächt und bei dem Oxyd verschwindet die von $\lambda 563{\cdot}9$ bis $554{\cdot}2$ reichende Gruppe wie auch die um $\lambda 534$ gelegene bei -180^{0} vollständig. Also je die erste der 2×3 Gruppen im Grün nimmt mit sinkender Temperatur ab, während die je zwei andern nicht vermindert, sondern, beim Oxyd wenigstens, verstärkt werden und an Schärfe gewinnen.

Nun kehrt diese Regelmässigkeit bei den je drei Gruppen im Blau und Violett wieder, so dass je die erste von drei Gruppen gleiches Verhalten gegen Temperaturänderung zeigt. Man darf daraus schliessen, dass den im gleichen Sinn temperaturempfindlichen Gruppen dasselbe Elektron zugrunde liegt, und weiter folgern, dass die je zweite und dritte Gruppe andern Elektronen zugeteilt werden darf.

Bei genauem Vergleich der je zweiten und dritten Gruppe für das Oxyd einerseits, das Sulfat und Oxalat anderseits hat sich dann ergeben, dass die jeweilig zweite Gruppe des Oxydspektrums durch Sauerstoffsalzbildung wesentlich verändert wird, und die jeweils dritte Gruppe trotz der Bindung des Oxydes an SO_4 oder C_2O_4 erhalten bleibt. Man darf also auch die jeweils zweite Gruppe einem besondern Elektron zuschreiben und ebenso die jeweils dritte Gruppe, so dass also das sichtbare Spektrum der binären, nicht hydratisierten Erbiumverbindungen auf drei gelockerte Valenzelektronen zurückgeführt werden kann.

Diese Annahme ist von den sonst zulässigen zunächst nur die einfachste, aber sie gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch den Hinweis, dass die Summe der drei gelockerten Valenzelektronen und der drei gesättigten Valenzelektronen des chemisch dreiwertigen Erbiumatomes gleich 6 wird, nämlich gleich der in der anorganischen Chemie wohlbekannten Zahl, bis zu der ein Metallatom andere Atome oder Gruppen in direkter Bindung festhalten kann.

In der Fig. 5 sind die Gebiete der Gruppen[1]) 1., 2., 3. angegeben,

[1]) Wobei also: 1. die temperaturempfindliche; 2. die gegen Salzbildung empfindliche; 3. die gleichbleibende Gruppe bedeutet.

ohne die einzelnen Linien, weil deren Einreihung eine mindestens zehnfache Vergrösserung erfordern würde. Um aber doch das Tatsachenmaterial zu vervollständigen und zu zeigen, wie weit die Übereinstimmung in den

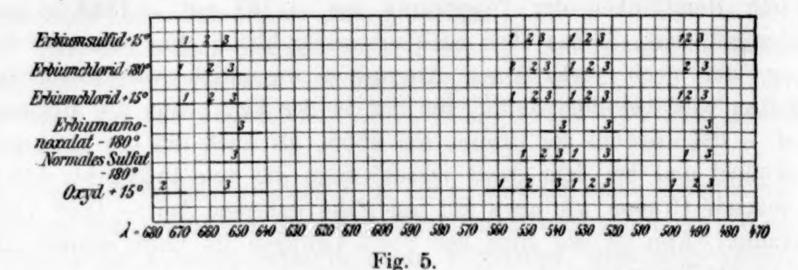


Fig. 5.

jeweils vom Verbindungszustande unabhängigen Gruppen geht, folgt eine Tabelle mit Angabe der Wellenlängen der je 3. Gruppe. Hierbei ist zu beachten, dass die Messungen von λ570 bis λ520 die zuverlässigsten sind, weil in diesem grünen Gebiet die Empfindlichkeit des Auges am grössten ist, und die Dispersion des Apparates für einen Skalenteil eine Differenz = 1·4λ gibt, während im roten Gebiet für einen Skalenteil diese

Tabelle der naheliegenden oder übereinstimmenden Linien im Reflexspektrum.

Erbiumoxyd	Basisches Sulfat	Neutrales Sulfat	Erbiumammonoxalat
	657·2—657·0		
656·3		656·6	656·6
		655·8	655·7
	655·3		655·1
654·5		654·5	654·5
		653·4	
	652·8	652·8	
652·4	652·4	652·4	652·1
649·6	649·8	649·8	649·3
648·8—647·8	649·0	649·0	648·8
646·3		646·3	645·6
538·4		538·3	538·4
536·6		537·0	536·9
526·6	527·0	527·0	526·6
524·6	524·6	524·6	524·6
523·9	523·6	523·9	523·7
523·4		523·1	523·4
522·8	522·8	522·8	523·0
522·4	522·2		522·5
522·0	522·0	521·9	521·6
521·2	521·3	520·9	521·3
520·5	521·0	520·4	
519·5	519·8	519·5	520·4
487·5	487·0	487·0	519·5
486·5	486·0	485·8	487·0
			486·5

Differenz $= 3\lambda$ wird. Die Messungen im violetten Teil wurden aus der Zeichnung fortgelassen, weil sie zu unsicher sind. Um mathematische Beziehungen zwischen den Wellenlängen der einzelnen Linien aufzufinden, ist unser Beobachtungsmaterial weder hinreichend genau, noch vollständig genug, insofern als die Zahl der beobachteten Linien mehrfach hinter der Wirklichkeit zurückbleiben kann.

Schluss.

1. Man kann demnach die Absorptionen der Erbiumverbindungen im sichtbaren Spektralgebiet auf die Wirksamkeit von drei Elektronen zurückführen, deren jedes eine Liniengruppe verursacht, die im Rot, Gelbgrün, Grün, Blau und Violett periodisch wieder auftritt. Die den drei Elektronen zugehörigen Liniengruppen sind zu je dreien durch verhältnismässig grosse Abstände von den vorangehenden oder folgenden drei Liniengruppen getrennt. Bei dem Chlorid, Sulfid und Oxyd ist diese Sonderung namentlich im gelbgrünen, grünen und blauen Gebiet sehr deutlich.

2. Diese drei in ihren periodisch wiederkehrenden Gruppen wirksamen Elektronen werden von Temperatur- und Bindungsänderungen in sehr verschiedenem Grade betroffen, indem eines dieser Elektronen, nämlich das vom roten Ende an immer zunächst tätige, mit sinkender Temperatur seine Absorptionsfähigkeit vermindert, während das in der je zunächstfolgenden Gruppe wirksame Elektron bei dem Übergang des Oxydes in Sulfat oder Oxalat eine Störung erleidet. In der jeweils dritten Gruppe kehren die Linien des Oxydes auch beim Sulfat und Oxalat grösstenteils wieder, so dass dem hier tätigen Elektron ein besonders hoher Grad von Unempfindlichkeit gegen die Valenzbindungen des Erbiumatomes zukommt.

3. Überhaupt sind die Absorptionsspektra der chemisch grundverschiedenen Erbiumverbindungen wie Sulfid, Chlorid, Oxyd trotz der vorhin gekennzeichneten Unterschiede, einander viel ähnlicher als selbst nahe verwandte organische Farbstoffe wie Fluoresceïn und Eosin und der verschiebende Einfluss der Temperatur auf die Lage der Linien so gering, nur $d\lambda = 0{\cdot}5$ im Maximum, dass man nicht annehmen kann, die lichtabsorbierenden Elektronen seien an den Valenzbindungen direkt beteiligt, wogegen auch die Folgerungen aus dem Planckschen Strahlungsgesetz sprechen. Diese Elektronen sind im Sinne von Stark als gelockerte, nicht aber als gesättigte Valenzelektronen zu betrachten. Als solche werden sie von den Hauptvalenzen nur mittelbar beeinflusst. Dagegen wird ihre Wirkungsweise völlig geändert, wenn die

Nebenvalenzen des Erbiumatomes betätigt werden, wie dies bei der Hydratbildung der Fall ist und am auffallendsten bei dem innerkomplexen Erbiumacetylacetonat hervortritt.

4. Dieser Zusammenhang von gelockerten Valenzelektronen mit den Nebenvalenzen kommt am klarsten und einfachsten zur Geltung durch die Annahme, dass die Nebenvalenzen die Affinitätswirkungen dieser gelockerten Valenzelektronen sind. Wenn man die Hauptvalenzbindungen den gesättigten Valenzelektronen zuschreibt, darf man füglich die Nebenvalenzbindungen auf die gelockerten Valenzelektronen zurückführen.

Die Zahl dieser optisch wirksamen gelockerten Valenzelektronen ist nach dem Vorhergehenden = 3 zu setzen, und weil das Erbium als dreiwertiges Atom 3 valenzbildende Elektronen betätigt, ist die Gesamtzahl der nachweisbar sich äussernden Elektronen = **6**. Dies ist dieselbe Zahl, die in der anorganischen Chemie die erfahrungsmässig obere Grenze angibt, bis zu der ein Metallatom andere Atome oder Moleküle direkt binden kann.

Die Starksche Hypothese von den gesättigten und den gelockerten Valenzelektronen hat sich also wohl bewährt; denn auf diesem Grund führt die spektralanalytische Untersuchung der Erbiumverbindungen zu einem mit der modernen anorganischen Strukturlehre übereinstimmenden Resultat.

Über korrespondierende Zustände der Stoffe[1]).

Von

Kirstine Meyer geb. Bjerrum.

(Eingegangen am 7. 10. 09.)

Vor einigen Jahren veröffentlichte ich einen Aufsatz[2]) über eine Reihe von Untersuchungen, welche zeigten, dass van der Waals' Theorie von korrespondierenden Zuständen mit vorliegenden Beobachtungen nicht übereinstimmte, dass aber eine bessere Übereinstimmung erreicht würde, wenn man Volumen und Temperatur von einem für jeden Stoff verschiedenen Nullwert aus berechnete und gleichfalls für jeden Stoff verschiedene Masseinheiten von Druck, Volumen und Temperatur benutzte. Der kritische Punkt wurde zum Nullpunkt der Angaben, der kritische Druck zur Einheit des Druckes gewählt, und als Einheiten der Temperaturen und Volumina wurden zwei Konstanten K und q benutzt, die von den Beobachtungen aus bestimmt wurden, indem K für Fluorbenzol dessen kritischer Temperatur, und q für diesen Stoff dem kritischen Volumen von 1 g des Stoffes gleich gesetzt wurde, und die Werte des Druckes von gesättigtem Dampf sowie des Volumens von 1 g Flüssigkeit unter dem Druck von gesättigtem Dampf bei verschiedenen Temperaturen uns die Mittel boten, um das Verhältnis zwischen K und q für verschiedene Stoffe und denselben Grössen des Fluorbenzols bestimmen zu können. In der Weise wurde eine gute Übereinstimmung hergestellt zwischen Theorie und an 25 Stoffen unternommenen Messungen von Druck, Volumen und Temperatur von gesättigtem Dampf, Flüssigkeiten und Gasen. Für Stoffe, welche bei Erwärmung Molekülgruppierung ändern, wie Alkohole und Wasser, hatte das Gesetz keine Gültigkeit. — Für die 25 untersuchten Stoffe wurde eine gemeinsame Dampfdruckkurve mit der Ordinate:

$$y = \frac{P_c - P}{P_c} \text{ und Abszisse } x = \frac{T_c - T}{K}$$

---

[1]) Siebe: Kirstine Meyer, Temperaturbegrebets Udvikling gennem Tiderne Kbhvn. 1909, S. 163 ff. Habilitationsschrift.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 1 (1899). — Det Kgl. danske Videnskabernes Selskabs Skrifter. Naturvidenskabelig og mathematisk Afdeling [6] **6**, 6.

gezeichnet, wo P_c und T_c kritischer Druck und kritische Temperatur, P und T zusammengehörende Werte von Dampfdruck und Temperatur irgend eines Stoffes sind und K dessen Temperaturkonstante.

Ich habe nun seitdem die Gültigkeit des Gesetzes für den Druck gesättigten Dampfes von Oktan, Diisopropyl, Diisobutyl, Hexamethylen, Chlor sowie Kohlensäure zwischen 0 und -56^0 und für Flüssigkeitsvolumen von 1 g unter dem Druck gesättigen Dampfes, und für Volumen von 1 g des gesättigten Dampfes der vier erstern Stoffe untersucht. Für diese Stoffe wurden K und q in der früher angegebenen Weise bestimmt, weil die notwendigen Daten durch dieselben Bruchteile kritischer Drucke, die früher gebraucht wurden, angegeben waren; die benutzten Messungen sind nämlich von Young ausgeführt, wie für die meisten der 25 oben erwähnten Stoffe. Für Chlor[1]) und Kohlensäure[2]) wurde dagegen ein anderes Verfahren angewendet. Für Chlor wurde K mittels der gemeinsamen Dampfdruckkurve in zwei Weisen berechnet. Wenn P_c und T_c eines Stoffes bekannt sind, kann man für jeden gegebenen Druck P eine Grösse y berechnen:

$$y = \frac{P_c - P}{P_c};$$

der dieser Ordinate entsprechende Punkt der gemeinsamen Dampfdruckkurve wird gefunden und zugleich die entsprechende Abszisse:

$$x = \frac{T_c - T}{K}.$$

Da nun T die dem Druck P entsprechende bekannte Temperatur ist, kann K gefunden werden; ist $P = 760$ mm, wird T der normale Siedepunkt, und da dieser im allgemeinen gut bestimmt ist, ist es vorteilhaft, ihn zur Bestimmung von K zu gebrauchen. Für Chlor wurde in dieser Weise:

$$\log K = 2{\cdot}65302$$

gefunden. Man kann K auch von mehrern Beobachtungen aus finden, indem man die Werte von x und y der Kurve einer Reihe zusammengehörender Werte von P und T entsprechend findet, und dann K so bestimmt, dass alle Ausdrücke von x so genau wie möglich befriedigt werden; in der Weise wurde für Chlor $K = 2{\cdot}65225$ gefunden, also, praktisch betrachtet, derselbe Wert wie durch den Siedepunkt allein. Durch K, P_c und T_c werden dann zusammengehörende Werte der neuen Koordination:

---

[1]) Messungen von Knietsch, Ann. d. Chemie **259,** 100 (1890).

[2]) Messungen von Behn, Ann. d. Physik [4] **3,** (1900).

$$\pi = \frac{P_c - P}{P_c} \text{ und } \theta = \frac{T_c - T}{K}$$

für eine Reihe von Werten von P und T berechnet und die entsprechenden Punkte in die Dampfdruckkurve eingetragen. Mit einer ganz vereinzelten Ausnahme fielen die so bestimmten Punkte der Dampfdruckkurve so nahe, dass Chlor als dem Gesetze entsprechend betrachtet werden kann.

Für Kohlensäure ist K aus Amagats Messungen bekannt und ergab eine ganz gute Übereinstimmung; die für die hier gebrauchten Messungen benutzte Kohlensäure war indes nicht rein, so dass eine bessere Übereinstimmung nicht zu erwarten war. Für Dampfdruck über der festen Kohlensäure stimmt das Gesetz nicht.

Für die vier übrigen Stoffe zeigte sich für Flüssigkeitsvolumen unter dem Druck gesättigten Dampfes eine ausserordentlich gute Übereinstimmung. Auch für Druck und Volumen von gesättigtem Dampf war die Übereinstimmung gut; nur für Dampfdruck von Oktan ergab sich einige Unregelmässigkeit; da dieser Stoff aber auch unregelmässige Verhältnisse darbot, was die innere Reibung betrifft, bestehen hier vielleicht abnorme Molekülbildungen.

Es scheint mir demnach Grund zu der Annahme vorhanden zu sein, dass das Gesetz der korrespondierenden Zustände in dieser Gestalt für homogene Stoffe Gültigkeit hat; für den festen Zustand ist es sicherlich ohne Bedeutung. Es ist nun mehrmals bei Besprechung dieser Theorie die Frage gestellt worden, ob K eine theoretische Bedeutung hat; für q wurde bereits in meinem Aufsatz hervorgehoben, dass es als Differenz zwischen dem kritischen Volumen von 1 g des Stoffes und einem gewissen Minimalvolumen aufgefasst werden kann, dem sich die betrachtete Stoffmenge bei wachsendem Druck und abnehmender Temperatur annehmbar nähern muss. Nach meiner ganzen Darstellung sollte K die Differenz zwischen zwei korrespondierenden Temperaturen bedeuten; ich gebrauchte dazu die kritische Temperatur und die für jeden Stoff mit dem absoluten Nullpunkt von Fluorbenzol korrespondierende Temperatur. Da die Verhältnisse dieses Stoffes nur bei Temperaturen bekannt sind, die weit über diesem Nullpunkt liegen, und da er im Dampfzustand sicherlich, lange bevor der Nullpunkt erreicht wurde, zu existieren aufgehört hat, erhält man aber keinen Aufschluss über den innern Zustand der Stoffe, wenn man sagt, dass sie bei dem für sie gebrauchten Nullpunkt in demselben Zustand sind, wie Fluorbenzol bei absolutem Nullpunkt. Dagegen möchte ich alle Stoffe mit Wasserstoff oder am liebsten mit Helium vergleichen. Für diese Stoffe mag es vielleicht

erlaubt sein, den absoluten Nullpunkt als Grenze des Gaszustandes aufzufassen, so dass man ganz bis an diese Grenze hinab bei hinlänglich kleinen Mengen dieser Stoffe in einem gegebenen Volumen Drucke finden kann, die so variieren, dass diese Stoffe als Thermometersubstanzen gebraucht werden können. Diese Annahme bewährt sich natürlich am sichersten für Helium; nach Kamerlingh Onnes' Versuch am 9. Juli 1908, wobei Helium verdichtet wurde, kann man die kritische Temperatur nicht viel über 5° absolut bei einem Druck von ungefähr 2·3 Atm. angeben; der Siedepunkt wird als ungefähr 4·5° absolut angegeben. Diese Temperaturen wurden mittels eines Heliumthermometers mit konstantem Volumen gefunden, wo also Helium noch bis weit an den Nullpunkt hinab im Gaszustande ist. Travers schlägt auch vor [Nature **8**, 4 (1908)], bei diesen Messungen Heliumthermometer zu gebrauchen. Leider ist die Angabe der kritischen Konstanten eine so ungefähre, dass ich vorläufig alle Stoffe mit Wasserstoff vergleichen muss, für den etwas sichrere Daten vorliegen; Travers hat gefunden, dass das Wasserstoffthermometer bei einer Temperatur von flüssigem Wasserstoff unter 100 mm Druck 14·93° und das Heliumthermometer 15·13° zeigte, weil Helium unter diesen Verhältnissen das vollkommenste Gas ist; anderseits liegt jedoch ein recht hoher Druck des gesättigten Dampfes des Wasserstoffes bei dieser niedrigen Temperatur vor, so dass die Voraussetzung der Möglichkeit einer Existenz des ungesättigten Dampfes von Wasserstoff bis gegen den Nullpunkt vielleicht dennoch erlaubt sein kann; bei 14·11° (nach dem Heliumthermometer) war der Druck des gesättigten Dampfes noch 50 mm; bei 14·1° gefror der Wasserstoff, aber deshalb kann der Dampfzustand ja gut bei niedrigern Temperaturen vorkommen. Setze ich nun voraus, dass der Wasserstoff das Gesetz von den korrespondierenden Zuständen befolgt, und wähle ich die Differenz zwischen seiner kritischen Temperatur und dem absoluten Nullpunkt zur Einheit der Temperatur für diesen Stoff und für alle übrigen Stoffe die Differenz K zwischen den mit diesen korrespondierenden Temperaturen, so bedeutet K die Differenz zwischen der kritischen Temperatur des Stoffes und derjenigen, welche die Grenze der Temperaturen bildet, bei denen der Stoff im eigentlichen Gaszustand existieren kann.

Der kritische Druck des Wasserstoffes ist von Dewar (Nature 1901) zu 15 Atm. angesetzt; zugleich gab er einige Bestimmungen des Druckes gesättigten Wasserdampfes bei verschiedenen Temperaturen an. Ich berechnete, als die Angaben veröffentlicht wurden, nach der oben für Chlor beschriebenen Methode mittels meiner gemeinsamen Dampf-

druckskurve und Dewars Messungen T_c und K unter der Voraussetzung, dass der Wasserstoff das Gesetz von korrespondierenden Zuständen befolge. Ich fand nun:

$$T_c = 34{\cdot}29^0; \quad \log K = 2{\cdot}67900.$$

Dewar nahm damals an, dass die kritische Temperatur des Wasserstoffes „ca. 29° abs." sei. Meine Vermutung, dass der Wasserstoff das Gesetz befolge, schien also nicht zuzutreffen. Später ist aber von Travers und Jaquerod eine ausführlichere und genauere Reihe von Messungen des Druckes gesättigten Dampfes von Wasserstoff veröffentlicht worden[1]). Indem ich davon ausging, dass Wasserstoff und Argon korrespondieren, konnte ich auf Grund des Dampfdruckes und der kritischen Konstanten des Argons und auf Grund von Travers' Angabe des Siedepunktes des Wasserstoffes dessen kritische Temperatur berechnen und fand nun:

$$T_c = 34{\cdot}24^0 \text{ und } K = 2{\cdot}68251,$$

was mit Travers' Annahme[2]), dass die kritische Temperatur des Wasserstoffes etwa 35 abs. ist, sehr gut übereinstimmt. Travers teilt nach einer privaten Angabe von Olszewski mit, dass der kritische Druck des Wasserstoffes seiner Beobachtung gemäss zwischen 13·4 und 15 Atm. liegt, indem der Meniskus bei 13·4 Atm. eintrat und bei 15 Atm. wieder verschwand. Da nun das Verschwinden des Meniskus sicherlich leichter zu verfolgen ist als das Entstehen, meine ich, dass es vorläufig berechtigt ist, bei 15 Atm. als kritischem Druck und 34·24° als kritischer Temperatur stehen zu bleiben.

Die experimentellen Untersuchungen von Travers und andern Forschern aus den letzten Jahren haben uns ein interessantes Vergleichsmaterial zur Beurteilung des Gesetzes von korrespondierenden Zuständen verschafft; wir haben nämlich dadurch Kenntnis gewonnen von den Drucken gesättigter Dämpfe derjenigen Stoffe bei sehr niedrigen Temperaturen, die unter gewöhnlichen Verhältnissen Gase sind, haben hierdurch Gelegenheit, — jedenfalls in groben Zügen — die Gültigkeit des Gesetzes für einfacher gebaute Stoffe zu prüfen, als man sie bisher kannte. Ich habe nun Argon, Krypton, Xenon, Stickstoff, Sauerstoff und Wassertoff verglichen, um zu sehen, ob das Gesetz für sie gelte. Für die drei erstern Stoffe liegt eine Tabelle vor über die Drucke gesättigter Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen[3]), von 300 mm

[1]) Phil. Trans. **200** A, 159.

[2]) Exp. Untersuch. von Gasen **1905**, **266**.

[3]) Ramsay und Travers, Phil. Trans. **197** (1901). Travers, „Exp. Unters. von Gasen" enthalten die ausgeglichenen Tabellen.

bis zum kritischen Punkt, für Stickstoff eine ähnliche ausführliche Tabelle mit Olszewskis Messungen gleichfalls bis zum kritischen Punkt: für Sauerstoff und Wasserstoff haben wir eine Reihe Dampfdruckbestimmungen von Travers bis zu 800 mm; dieser Druck gilt für Sauerstoff bei einer Temperatur von 90·6°, während man bei höhern Drucken Olszewskis Bestimmungen benutzen muss. Für den Wasserstoff gehen die Dampfdruckbestimmungen von 50 mm bei 14·11° bis 800 mm bei 20·6°; von den kritischen Konstanten wurde oben geredet.

Ich habe die Angaben nun in folgender Weise angewendet. Ich habe auf Grund der Argontabellen berechnet, welche Temperaturen infolge des Gesetzes von korrespondierenden Zuständen für einen andern Stoff den angegebenen Drucken entsprechen sollten, und habe sodann untersucht, ob der berechnete Wert mit der Tabelle übereinstimmt. Das Verfahren ist am besten aus einem Beispiel ersichtlich. Ich will Argon mit Stickstoff vergleichen. Zuerst wird nun das Verhältnis zwischen den Temperaturkonstanten berechnet.

Dem Druck von 2000 mm für Argon entspricht 1040 mm für Stickstoff, da dies derselbe Bruchteil des kritischen Druckes ist. Der kritische Druck ist für Argon[1]) 40200 mm, für Stickstoff[2]) 20920 mm.

Dem Druck von 2000 mm für Argon entspricht die Temperatur 97·95°,
„ „ „ 1040 „ „ Stickstoff „ „ „ 80·30°.

Folglich muss, falls das Gesetz gilt, mit leicht verständlichen Bezeichnungen:

$$\frac{T_c - T}{K} = \frac{T_c' - T'}{K'} \quad \text{sein.}$$

Hier ist für Argon $T_c = 155{\cdot}60^0$, für Stickstoff $T_c' = 124{\cdot}0^0$,
„ „ $T = 97{\cdot}95^0$, „ „ $T' = 80{\cdot}3^0$.

Hieraus findet man:

$$\log \frac{K'}{K_{\text{Arg.}}} = 0{\cdot}87968 - 1.$$

Danach wird berechnet, dass mit den Drucken:

für Argon	für Stickstoff
800 mm	416·3 mm
8000 „	4163 „
18000 „	9367 „

korrespondieren, weil sie dieselben Bruchteile der kritischen Drucke sind.

Diesen Drucken entsprechen:

[1]) Exp. Untersuch. 281.
[2]) Loc. cit. 271.

für Argon	für Stickstoff
87·17°	72·6°
118·6	96·0
134·8	108·24

Die Werte für Stickstoff sind berechnet mittels:

$$\log \frac{K'}{K_{\text{Arg.}}} = 0{\cdot}87968 - 1$$

während die Stickstofftabelle bei obigen Drucken:

72·6°
96·1
108·3

ergibt. Die Übereinstimmung ist also gut. Zu bemerken ist, dass die Werte der kritischen Konstanten, die hier benutzt sind, nicht mit den von Olszewski[1]) angegebenen zusammenfallen; diese ergeben eine etwas unvollständigere Übereinstimmung. In Travers' „Experimentellen Untersuchungen" ist bei der Tabelle nicht auf Olszewskis Tabelle verwiesen; der Herausgeber Estreicher ist — oder war — Olszewskis Mitarbeiter, so dass es möglich ist, dass er spätere Quellen zur Verfügung gehabt hat.

In derselben Weise konnten die Xenon- und Kryptontabellen auf Grund der Argontabelle berechnet werden, nur mit Anwendung unserer Kenntnis der kritischen Konstanten und einer Reihe zusammengehörender Werte von Dampfdruck und Temperatur. So wurde für Xenon und Argon gefunden:

$$\log \frac{K'}{K_{\text{Arg.}}} = 0{\cdot}25411.$$

Argondrucken von:	entsprechen für Xenon:	Temp. ber.	Temp. nach Tab.
700 mm	757·5 mm	163·5°	163·5°
800 „	865·7 „	166·8	166·0
6000 „	6492·5 „	212·3	212·9
8000 „	8657 „	221·35	221·3
18000 „	19477 „	250·6	251·5
40200 „ $= P_c$	$P_c = 43500$ „		

Für Krypton und Argon:

$$\log \frac{K'}{K_{\text{Arg.}}} = 0{\cdot}11485.$$

Argondrucken von:	entsprechen für Krypton:	Temp. ber.	Temp. nach Tab.
6000 mm	6155 mm	155·77°	155·72°
8000 „	8207 „	162·3	152·5
18000 „	18466 „	183·57	183·42
40200 „	$P_c = 41240$ „		

[1]) Compt. rend. (1884).

Diese Proben scheinen also auf eine Übereinstimmung mit dem Gesetze zu deuten. — Für den Sauerstoff versuchte ich erst auf Grund der Argontabelle und zweier Sauerstoffdampfdruckmessungen, die ich nebst dem kritischen Druck, wie dieser mit Hinweisung auf Olszewski in den „Experimentellen Untersuchungen" angegeben war, Travers und Olszewskis Messungen entlehnte, die kritische Temperatur zu berechnen und mit der beobachteten zu vergleichen. Der kritische Druck des Sauerstoffes war als 44080 mm angegeben. Dadurch wurde gefunden, dass mit:

Argondrucken von	Sauerstoffdrucke von
700 mm	767·6 mm
28000 „	30702 „

korrespondieren. Dem entsprachen nach den Tabellen für:

Argon	Sauerstoff
86·38°	90·17
145·8°	147·4°.

Dem Gesetz gemäss sollte man nun haben:

$$\frac{155{\cdot}6^0 - 86{\cdot}38^0}{K} = \frac{T_c - 90{\cdot}17^0}{K^1} \text{ und}$$

$$\frac{155{\cdot}6^0 - 145{\cdot}8^0}{K} = \frac{T_c - 147{\cdot}4^0}{K^1}.$$

Hieraus wurde gefunden: $T_c = 156{\cdot}84^0$, während die Tabelle $154{\cdot}2^0$, also eine schlechte Übereinstimmung ergab. Indes hat Olszewski selbst 1895[1]) angegeben, dass der kritischen Temperatur von Sauerstoff $154{\cdot}2^0$ ein kritischer Druck von 50·8 Atmosphären = 38608 mm entspricht. Der in Travers Tabelle angegebene Druck entspricht 58·0 Atmosphären und beruht also wahrscheinlich auf einem Fehler; wird die kritische Temperatur von Sauerstoff von $P_c =$ 38608 mm berechnet, erhält man $T_c = 153{\cdot}66^0$, also eine viel bessere Übereinstimmung mit den angegebenen $154{\cdot}2^0$; dies ist eins der vielen Beispiele, die ich angetroffen habe, dass man mittels des Gesetzes auf Grund guter Beobachtungen eines Stoffes Angaben über experimentelle Daten eines andern Stoffes kontrollieren kann.

Somit ist die Annahme begründet, dass das Gesetz für diese gasartigen Grundstoffe zutrifft; man kann natürlich noch versuchen, sie mit den früher benutzten Stoffen zu vergleichen. So habe ich berechnet, welche Temperatur von Fluorbenzol dem Siedepunkt $20{\cdot}22^0$ von Wasserstoff entsprechen sollte, und kam zu dem Resultat 124^0; diese Tempe-

[1]) Philos. Mag. 79 (1895).

ratur sollte dem Gesetze gemäss bei demselben Bruchteil des kritischen Druckes liegen, wie der Siedepunkt von Wasserstoff; dieser liegt so, dass $\frac{P}{P_c} = 0{\cdot}066 \cdots$ Nach Beobachtungen über Fluorbenzol hat man bei 120^0, dass $\frac{P}{P_c} = 0{\cdot}05860$ und bei $130^0 = 0{\cdot}0746$; die Annahme trifft also sehr gut zu. Zugleich hat es sich, wie früher erwähnt, gezeigt, dass ich für Wasserstoff durch Berechnung auf Grund des Dampfdruckes von Argon gleichwertige kritische Temperatur erhalten habe wie auf Grund der gemeinsamen Dampfdruckskurve, die durch Beobachtungen über die 25 früher benutzten Stoffe bestimmt worden ist.

Nun wird die Temperaturkonstante der Stoffe K im Verhältnis zu der des Wasserstoffes berechnet, dessen Konstante wird gleich der kritischen Temperatur gesetzt, und die Differenz $T_c - K = T_m$ wird bestimmt. T_m wird dann für jeden Stoff die Temperatur bedeuten, die mit dem Nullpunkt von Wasserstoff korrespondiert, und unserer frühern Erörterung gemäss mag dann Grund vorliegen zu erwarten, dass die in der Weise bestimmte Temperatur eine Grenze der Temperaturen angibt, bei denen der Stoff überhaupt in einem solchen Zustande auftreten kann, dass er als Thermometersubstanz zur Messung der absoluten Temperatur gebraucht werden könnte. Wenn die kritischen Konstanten und der Siedepunkt von Helium einmal sicherer bestimmt worden sind, wird es am natürlichsten sein, diesen Stoff als Ausgangsmaterial des Vergleiches zu benutzen, da die Voraussetzung, dass der Wasserstoff ganz bis auf den absoluten Nullpunkt im Gaszustand existieren kann, wohl zweifelhaft sein dürfte; kann dies nur bis auf eine höhere Grenze der Fall sein, würden, falls man die Differenz zwischen der kritischen Temperatur des Wasserstoffes und dieser Grenztemperatur zur Temperaturkonstante des Wasserstoffes wählte, auch die Temperaturkonstante aller übrigen Stoffe K kleiner werden; $T_m = T_c - K$ würde dann grösser werden, so dass die unten angeführten Zahlen, als Grenze des Luftzustandes betrachtet, wahrcheinlich etwas zu niedrig sind.

	T_m		T_m
Wasserstoff	0	Chlor	99·7
Argon	23·7	Kohlensäure	80·4
Stickstoff	24	Äther	138·7
Sauerstoff	35	Fluorbenzol	161·6
Krypton	38·7	Chlorbenzol	183·4
Xenon	51	Brombenzol	193·7

	T_m		T_m
Jodbenzol	218·2	Methylacetat	160·2
[Äthan][1])	70·25	Propylformiat	169·1
Pentan	135·1	Äthylacetat	173·4
Isopentan	127·6	Methylpropionat	173·2
Hexan	155·5	Propylacetat	187·3
Heptan	176	Äthylpropionat	185·8
[Oktan][1])	195	Methybutyrat	186·2
Methylformiat	141·6	Methylisobutyrat	178·9
Äthylformiat	152·9		

Die Zahlen der Kohlenwasserstoffe und Ätherarten lassen, wie folgende Zusammenstellungen zeigen, eine gewisse Regelmässigkeit erkennen.

	(Äthan)	70·25	
$3 . CH_3$			$3 . 21·6$
	Pentan	135·1	
CH_3			20·4
	Hexan	155·5	
CH_3			20·5
	Heptan	176·0	
CH_3			19
	(Oktan)	195·0	

Methylpropionat und Äthylacetat haben dieselbe T_m und dieselbe Molekülzahl. Ebenso: Propylacetat, Äthylpropionat und Methylbutyrat.

	Methylformiat	141·6		
CH_2			11·3	
	Äthylformiat	152·9		$2 . 13·6$
CH_2			16·2	
	Propylformiat	169·1		
	Methylacetat	160·2		
CH_2			13·2	
	Äthylacetat	173·4		
CH_2			13·9	
	Propylacetat	187·3		

Methylpropionat	173·2	
		12·6
Äthylpropionat	185·8	
Äthylformiat	152·9	
		20·5
Äthylacetat	173·4	
		12·4
Äthylpropionat	185·8	

Methylformiat	141·6	
		18·6
Methylacetat	160·2	
		13
Methylpropionat	173·2	
		13
Methylbutyrat	186·2	
Propylformiat	169·1	
		18·2
Propylacetat	187·3	

Man sieht, dass eine Vermehrung des Moleküls um CH_2 gewöhnlich eine Vermehrung der T_m um etwa 13 im Gefolge hat, ausgenommen beim Übergang von Formiaten zu Acetaten, wo die Zunahme grösser ist.

Ich habe versucht, die Konstanten auf Helium zu beziehen, nachdem wir von Kamerlingh-Onnes eine ungefähre Angabe der zu einem Vergleich zwischen diesem und andern Stoffen notwendigen Daten erhalten haben. Es wird angegeben[2]), dass der Siedepunkt von Helium

[1]) Äthan und Oktan sind eingeklammert, da ihre Zahlen unsicherer sind als die übrigen; Oktan stimmt nicht ganz mit dem Gesetze, und die kritischen Konstanten von Äthan sind unsicher.

[2]) Nature 20./8. 1908. S. 327.

4·5° absolut, der kritische Druck 2·3 Atmosphären und die kritische Temperatur zwischen 5 und 6° ist. Den Druck p von Wasserstoff, korrespondierend mit 760 mm von Helium, finden wir dann aus der Gleichung:

$$\frac{p}{15} = \frac{1}{2{\cdot}4}, \; p = 6{\cdot}5 \text{ Atmosphären.}$$

Mittels der gemeinsamen Dampfdruckskurve finden wir, dass dies der Temperatur 29·5° von Wasserstoff entspricht. Um diese Temperatur zu finden, berechnen wir:

$$\frac{P_c - P}{P_c} = \frac{15 - 6{\cdot}5}{15} = 0{\cdot}53.$$

Dieser Druck entspricht an der Dampfdruckskurve der Temperatur in reduziertem Mass 0·1. Dann haben wir (indem T_c die kritische Temperatur von Wasserstoff bezeichnet):

$$\frac{T_c - T}{K} = 0{\cdot}1; \; T_c - T = 0{\cdot}1 \,.\, K = 0{\cdot}1 \,.\, 47{\cdot}76 = 4{\cdot}8,$$

wo K die auf Fluorbenzol bezogene Konstante von Wasserstoff ist:

$$T = T_c - 4{\cdot}8 = 29{\cdot}5^0.$$

Nun wissen wir also, dass den Temperaturen:

4·5° von Helium 29·5° von Wasserstoff und der kritischen Temperatur T_c' von Helium 34·24° von Wasserstoff entsprechen.

Fragt man nun, welche Temperatur von Wasserstoff dem absoluten Nullpunkt von Helium entspricht, so lässt sich dies durch die Berechnung einer Temperaturkonstante K' von Wasserstoff finden, indem die kritische Temperatur von Helium T_c' als dessen Temperaturkonstante betrachtet wird; diese Berechnung kann ausgeführt werden durch die Gleichung:

$$\frac{T_c' - 4{\cdot}5}{T_c'} = \frac{34{\cdot}24 - 29{\cdot}5}{K'}.$$

Der Wert von K' wird also vom Werte T_c' abhängen; von dieser Grösse wissen wir demnach nur, dass sie zwischen 5 und 6° liegt, woraus eine grosse Unsicherheit der hier zu berechnenden Konstanten folgt; nehmen wir an, dass $T_c = 5{\cdot}5$ ist, so haben wir:

$$\frac{5{\cdot}5 - 4{\cdot}5}{5{\cdot}5} = \frac{34{\cdot}24 - 29{\cdot}5}{K'}; \; K' = 26{\cdot}4.$$

$T_c - K' = T_m = 7{\cdot}9$ ist somit die Temperatur von Wasserstoff, die dem Nullpunkt von Helium entspricht.

Die Temperaturkonstante von Wasserstoff war oben $T_c = 34{\cdot}24$. Beziehen wir die Stoffe auf Helium, wird sie also:

$$K' = 0{\cdot}77\, T_c$$

und somit müssen auch die Temperaturkonstanten aller andern Stoffe mit 0·77 multipliziert werden. So erhalten wir eine Reihe neuer Werte von T_m, welche kund machen, welche Temperatur eines jeden Stoffes dem Nullpunkt von Helium entspricht. Diese Zahlen sind sehr verschieden von den Werten von T_m, die oben S. 333 angeführt sind, und — als Grenze des Gaszustandes — sicherlich viel zu hoch. Dies könnte darauf deuten, dass 5·5 ein zu hoher Wert der kritischen Temperatur ist bei einem kritischen Druck von 2·3 Atmosphären. Setzen wir die kritische Temperatur zu 5·2 an, würde man aus einer der obigen Gleichung analogen Gleichung erhalten $K' > 34{\cdot}24$, was bedeuten würde, dass Wasserstoff eine niedrigere Gaszustandsgrenze hätte als Helium, was nicht wahrscheinlich ist. $T_c' = 5{\cdot}3$ ergibt $K' = 0{\cdot}9\, T_c$, was zu wahrscheinlichern Werten von T_m führt. Man muss also eine genauere Angabe der kritischen Konstanten von Helium abwarten, bevor man diesen Stoff zum Vergleich verwerten kann. Zugleich lassen die letzten dieser Erörterungen die Möglichkeit erscheinen, auf Grund des Gesetzes von korrespondierenden Zuständen beurteilen zu können, ob eine angegebene kritische Temperatur einem angegebenen kritischen Druck entspricht.

Unabhängige Bestandteile und Verbindungen.

Von

Rudolf Ruer.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 9. 09.)

Im allgemeinen ist, sofern wir nur wahre[1]) Gleichgewichtszustände in Betracht ziehen, die Anzahl der Komponenten eines Systems gleich der Anzahl der das System aufbauenden Elemente. Lassen wir auch scheinbare Gleichgewichtszustände zu, so treten an Stelle der Elemente alle diejenigen im System auftretenden Stoffe, die unter den gegebenen Bedingungen aus andern im System vorhandenen Stoffen weder entstehen, noch in solche übergehen, sei es auch nur aus dem Grunde, weil die hierzu erforderlichen Reaktionen unter den gegebenen Umständen so langsam verlaufen, dass wir sie unberücksichtigt lassen können. Wenn daher der Einfachheit wegen im folgenden das Wort „Element" in gewöhnlichem Sinne gebraucht werden soll, so wird wegen der hierdurch gebotenen Beschränkung auf wahre Gleichgewichtszustände die Allgemeinheit der Ausführungen nicht beeinträchtigt, insofern diese durch die vorstehend angedeutete Verallgemeinerung des Elementbegriffes ohne weiteres auf scheinbare Gleichgewichtszustände übertragen werden können.

Im allgemeinsten Falle wird also ein aus n Elementen aufgebautes System sich wie ein n-Stoffsystem verhalten. Jedoch lehrt die Erfahrung, dass in speziellen Fällen ein System, welches n Elemente enthält, das Verhalten eines Systems niederer Ordnung zeigen kann. Wir beschränken uns im folgenden auf zweiphasige Systeme und untersuchen, unter welchen Umständen sich ein solches n Elemente enthaltendes System wie ein System mit $(n-1)$ Stoffen $[(n-1)$ter Ordnung] verhalten wird. Der Allgemeinheit wegen soll bezüglich der Zusammensetzung, mit der jede Phase für sich allein existenzfähig ist, keine Einschränkung gemacht werden. Wir nehmen also an, dass die Mischbarkeit in beiden Phasen für alle Stoffe eine vollständige ist.

Solange sich das n Elemente enthaltende System wie ein n-Stoffsystem verhält, können wir die Elemente als unabhängige Bestandteile

[1]) Vgl. M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 2. Aufl., S. 170.

ansehen. Ein solches System bedarf zur Angabe der Zusammensetzung jeder einzelnen Phase (die wir durch die Indices $'$ und $''$ kennzeichnen) der Angabe von $(n-1)$ Konzentrationen, wobei wir unter Konzentration die Masse einer in der Phase auftretenden Komponente, dividiert durch die Gesamtmasse der Phase, verstehen:

$$c_i' = \frac{M_i'}{\Sigma M'}, \qquad c_i'' = \frac{M_i''}{\Sigma M''}. \tag{1}$$

Der innere Zustand eines solchen zweiphasigen Systems ist danach durch Angabe der Temperatur T, des Druckes p und der $(n-1)$ Konzentrationen in jeder Phase: c_1' bis c_{n-1}' und c_1'' bis c_{n-1}'' bestimmt. Das sind im ganzen $2\,n$ Variable. Damit bei einem bestimmten Drucke und einer bestimmten Temperatur Gleichgewicht besteht, müssen die entsprechenden ersten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale der beiden Phasen Z' und Z'' nach den einzelnen Bestandteilen einander gleich sein, d. h. es muss sein:

$$\left.\begin{array}{c}
\dfrac{\partial Z'}{\partial M_1'} = \dfrac{\partial Z''}{\partial M_1''} \\[2ex]
\dfrac{\partial Z'}{\partial M_2'} = \dfrac{\partial Z''}{\partial M_2''} \\[2ex]
\cdots\cdots\cdots\cdots \\[1ex]
\dfrac{\partial Z'}{\partial M_n'} = \dfrac{\partial Z''}{\partial M_n''}
\end{array}\right\}$$

Nun sind $\frac{\partial Z'}{\partial M_1'}, \frac{\partial Z'}{\partial M_2'}$ usw. Funktionen der Temperatur, des Druckes und der $(n-1)$ Konzentrationen in der ersten Phase, $\frac{\partial Z''}{\partial M_1''}, \frac{\partial Z''}{\partial M_2''}$ usw. Funktionen der Temperatur, des Druckes und der $(n-1)$ Konzentrationen in der zweiten Phase. Daher liefern die obigen Gleichgewichtsbedingungen für ein n-Stoffsystem n Gleichungen von der Form:

$$\left.\begin{array}{l}
F_1\,(T, p, c_1', c_2' \ldots c_{n-1}', \quad c_1'', c_2'' \ldots c_{n-1}'') = 0 \\
F_2\,(T, p, c_1', c_2' \ldots c_{n-1}', \quad c_1'', c_2'' \ldots c_{n-1}'') = 0 \\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
F_n\,(T, p, c_1', c_2' \ldots c_{n-1}', \quad c_1'', c_2'' \ldots c_{n-1}'') = 0
\end{array}\right\}, \tag{2}$$

also n Gleichungen zwischen $2\,n$ Variablen. Über n Variable können wir frei verfügen; das zweiphasige n-Stoffsystem hat n Freiheiten.

Damit weiterhin ein dem bestehenden Gleichgewichtszustande benachbarter Zustand wiederum ein Gleichgewichtszustand ist, muss[1]) die folgende Bedingung erfüllt sein:

---

[1]) Vgl. M. Planck, loc. cit. S. 183.

$$-\frac{Q}{T}dT+\delta V dp+dM_1'\,\delta\frac{\partial Z'}{\partial M_1'}+dM_2'\,\delta\frac{\partial Z'}{\partial M_2'}+\cdots dM_n'\,\delta\frac{\partial Z'}{\partial M_n'}$$
$$+dM_1''\,\delta\frac{\partial Z''}{\partial M_1''}+dM_2''\,\delta\frac{\partial Z''}{\partial M_2''}+\cdots dM_n''\,\delta\frac{\partial Z''}{\partial M_n''}=0.$$

In dieser Gleichung bedeutet Q die Wärme, die bei einer virtuellen Verschiebung der Massen der einzelnen Bestandteile, wobei die Temperatur T und der Druck p konstant gehalten werden, dem gegen Abgabe und Aufnahme von Materie nach aussen abgeschlossenen Systeme zuzuführen ist. δV ist die unter eben diesen Umständen auftretende Volumenänderung.

Wenn wir zuerst eine virtuelle Verschiebung des ersten Bestandteiles vornehmen, während wir die Massen der übrigen Bestandteile in jeder Phase unverändert lassen, so erhalten wir aus der obigen die Gleichung:

$$\frac{r_1}{T}dT-s_1dp+\alpha_1'dc_1'+\beta_1'dc_2'+\gamma_1'dc_3'+\cdots\mu_1'dc_{n-1}'$$
$$+\alpha_1''dc_1''+\beta_1''dc_2''+\gamma_1''dc_3''+\cdots\mu_1''dc_{n-1}''=0,$$

worin $r_1=\frac{Q_1}{\delta M_1''}$ die von dem System aufgenommene Wärme, $s_1=\frac{\delta_1 V}{\delta M_1''}$ die auftretende Volumenänderung bedeutet, wenn die Gewichtseinheit des ersten Bestandteiles bei konstantem T und p aus der ersten in die zweite Phase übergeht. (Die Mengen der Phasen werden als so gross angenommen, dass ihre Zusammensetzung durch einen solchen Übergang praktisch nicht verändert wird.) Die Koeffizienten α bis μ der Differentiale dc sind Funktionen der Konzentrationen der betreffenden Phase und der zweiten Ableitungen des auf die Masseneinheit bezogenen thermodynamischen Potentials der betreffenden Phase nach den Konzentrationen bei konstantem T und p.

Da wir n unabhängige Bestandteile haben, so sind n voneinander unabhängige virtuelle Verschiebungen möglich, und wir erhalten, indem wir die auf die Verschiebung des 2ten, 3ten und $n$ten Bestandteiles bezüglichen Grössen mit den Indizes 2, 3, n versehen, folgendes Gleichungssystem (3):

$$\left.\begin{array}{l}
\frac{r_1}{T}dT-s_1dp+\alpha_1'dc_1'+\beta_1'dc_2'+\gamma_1'dc_3'+\cdots\mu_1'dc_{n-1}'\\
\qquad+\alpha_1''dc_1''+\beta_1''dc_2''+\gamma_1''dc_3''+\cdots\mu_1''dc_{n-1}''=0\\
\frac{r_2}{T}dT-s_2dp+\alpha_2'dc_1'+\beta_2'dc_2'+\gamma_2'dc_3'+\cdots\mu_2'dc_{n-1}'\\
\qquad+\alpha_2''dc_1''+\beta_2''dc_2''+\gamma_2''dc_3''+\cdots\mu_2''dc_{n-1}''=0\\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
\frac{r_n}{T}dT-s_ndp+\alpha_n'dc_1'+\beta_n'dc_2'+\gamma_n'dc_3'+\cdots\mu_n'dc_{n-1}'\\
\qquad+\alpha_n''dc_1''+\beta_n''dc_2''+\gamma_n''dc_3''+\cdots\mu_n''dc_{n-1}''=0
\end{array}\right\},\quad(3)$$

also n Gleichungen zwischen $2n$ Differentialen. Über n Differentiale können wir frei verfügen, das zweiphasige n-Stoffsystem besitzt, sofern wir nur die die innere Beschaffenheit der Phasen betreffenden Variabeln, nicht aber ihre Masse in Betracht ziehen, n Veränderungsmöglichkeiten, wie wir die durch das Gleichungssystem (3) von Differentialgleichungen angezeigten Freiheiten kurz nennen wollen, um sie von den durch das Gleichungssystem (2) (S. 338), in dem die Variabeln nur in endlicher Form auftreten, angezeigten Freiheiten zu unterscheiden[1].

Wenn nun ein zweiphasiges, n Elemente enthaltendes System das Verhalten eines aus $(n-1)$ unabhängigen Bestandteilen aufgebauten Systems zeigen soll, so muss zunächst bei einer bestimmten Temperatur T und einem bestimmten Drucke p das Verhältnis zweier entsprechender Konzentrationen in beiden Phasen das gleiche sein. Denn es kann natürlich keinen Einfluss auf die Zusammensetzung der Phasen haben, wenn man gleiche Mengen eines Bestandteiles ihren Platz im System vertauschen lässt, d. h. eine gewisse Menge dieses Bestandteiles aus der ersten in die zweite und dafür die gleiche Menge desselben Bestandteiles aus der zweiten in die erste Phase überführt. Nun soll unser System, trotzdem es n Elemente enthält, das Verhalten eines aus $(n-1)$ Bestandteilen aufgebauten Systems zeigen. Es muss daher die Mischung zweier Elemente, etwa des ersten und zweiten, die Rolle eines einzigen Bestandteiles spielen und demgemäss ein gegenseitiger Platzaustausch gleicher Mengen dieser Mischung ohne Einfluss auf die Zusammensetzung der beiden Phasen sein, woraus sich die Notwendigkeit ihrer gleichen prozentischen Zusammensetzung in beiden Phasen:

$$\frac{M_1'}{M_2'} = \frac{M_1''}{M_2''},$$

oder nach (1) (S. 338):

$$\frac{c_1'}{c_2'} = \frac{c_1''}{c_2''} \tag{4}$$

ergibt.

Diese Gleichung (4) tritt zu den unter (2) (S. 338) zusammengefassten Gleichgewichtsbedingungen.

Damit demgemäss ein aus n Elementen aufgebautes zweiphasiges System das Verhalten eines $(n-1)$-Stoffsystems zeigen kann, muss das nachfolgende Gleichungssystem (5):

---

[1]) Welche von den der innern Beschaffenheit der koexistierenden Phasen nach möglichen Veränderungen in einem gegen Abgabe und Aufnahme von Materie nach aussen abgeschlossenen System bei gegebenem dp und dT in jedem speziellen Falle wirklich eintreten, wird durch das Massenverhältnis der koexistierenden Phasen $\frac{\Sigma M'}{\Sigma M''}$ bestimmt.

$$\left.\begin{array}{r} F_1(T, p, c_1', c_2', \ldots c_{n-1}', c_1'', c_2'', \ldots c_{n-1}'') = 0 \\ F_2(T, p, c_1', c_2', \ldots c_{n-1}', c_1'', c_2'', \ldots c_{n-1}'') = 0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ F_n(T, p, c_1', c_2', \ldots c_{n-1}', c_1'', c_2'', \ldots c_{n-1}'') = 0 \\ \dfrac{c_1'}{c_2'} = \dfrac{c_1''}{c_2''} \end{array}\right\} \quad (5)$$

für irgend eine Temperatur T und irgend einen Druck p lösbar sein.

Es sind hier $2n$ Variable durch $(n+1)$ Gleichungen miteinander verknüpft, so dass über $(n-1)$ Variable frei verfügt werden kann. Das System besitzt also also nach Aussage dieses Gleichungssystems in der Tat die $(n-1)$ Freiheiten, die einem zweiphasigen $(n-1)$-Stoffsystem, dessen Verhalten es zeigen soll, zustehen.

Der Umstand, dass in einem zweiphasigen, aus n Elementen aufgebauten Systeme gewissermassen zufällig bei einem bestimmten Drucke und einer bestimmten Temperatur das Verhältnis zweier Konzentrationen zueinander in beiden Phasen das gleiche ist, reicht nicht aus, um es als $(n-1)$-Stoffsystem anzusprechen. Ein solches Verhalten würde sich auch, wenn wir von dem speziellen Falle der Zweistoffsysteme, in denen unter diesen Umständen das Gleichgewicht ein vollständiges ist, absehen, kaum bemerkbar machen. Wir verlangen vielmehr von einem Systeme, welches wir als $(n-1)$-Stoffsystem ansprechen, dass es das Verhalten eines solchen nicht nur bei einer einzigen Temperatur, sondern innerhalb eines Temperaturgebietes und nicht nur bei einem einzigen Drucke, sondern innerhalb eines Druckgebietes zeigt. Wir wollen solche Gebiete, von denen wir annehmen, dass sie nicht unendlich klein sind, als Intervalle bezeichnen.

Die Beziehung (4):

$$\frac{c_1'}{c_2'} = \frac{c_1''}{c_2''} \quad (4)$$

muss hiernach für unser in bezug auf die Gesamtmassen der es aufbauenden Elemente als unveränderlich angesehenes System für ein Temperatur- und Druckintervall Geltung behalten.

Gehen wir daher durch Änderung der Temperatur um dT und des Druckes um dp von dem ursprünglichen zu einem benachbarten Gleichgewichtszustande über, so muss für die hierdurch bewirkten Konzentrationsveränderungen des ersten und des zweiten Bestandteiles dc_1', dc_2', dc_1'' und dc_2'' die Beziehung:

$$\frac{c_1' + dc_1'}{c_2' + dc_2'} = \frac{c_1'' + dc_1''}{c_2'' + dc_2''} \quad (6)$$

erfüllt sein.

Aus (6) und (4) erhält man:

$$\frac{c_2' dc_1' - c_1' dc_2'}{c_2' dc_1'' - c_1' dc_2''} = \frac{c_1'}{c_1''}. \tag{7}$$

Anderseits erhält man durch (1), S. 338:

$$c_2' dc_1' - c_1' dc_2' = \frac{M_2' dM_1' - M_1' dM_2'}{(\Sigma M')^2}$$

und:

$$c_2' dc_1'' - c_1' dc_2'' = \frac{M_2' dM_1'' - M_1' dM_2''}{\Sigma M' \Sigma M''},$$

so dass sich hieraus und aus der Unveränderlichkeit der Gesamtmassen der Bestandteile ($dM_1' = -dM_1''$, $dM_2' = -dM_2''$):

$$\frac{c_2' dc_1' - c_1' dc_2'}{c_2' dc_1'' - c_1' dc_2''} = -\frac{\Sigma M''}{\Sigma M'} \tag{8}$$

ergibt.

Da jeder Bestandteil in jeder Phase vorkommen muss, so müsste nach (7) der Bruch:

$$\frac{c_2' dc_1' - c_1' dc_2'}{c_2' dc_1'' - c_1' dc_2''}$$

unter allen Umständen einen positiven Wert haben, während er nach (8) stets negativ wäre. Daraus ergibt sich, dass Zähler und Nenner dieses Bruches Null sind.

Wir erhalten demnach die beiden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dc_1'}{dc_2'} &= \frac{c_1'}{c_2'} \\ \frac{dc_1''}{dc_2''} &= \frac{c_1'}{c_2'} \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

als Ausdruck dafür, dass bei konstant gehaltener Gesamtmasse jeden Bestandteiles in einem dem ursprünglichen Gleichgewichtszustande benachbarten Zustande das Verhältnis der Konzentrationen des ersten und zweiten Bestandteiles wiederum für beide Phasen gleich ist.

Aus (9) und (4) ergibt sich noch:

$$\frac{c_1' + dc_1'}{c_2' + dc_2'} = \frac{c_1'' + dc_1''}{c_2'' + dc_2''} = \frac{c_1'}{c_2'} = \frac{c_1''}{c_2''},$$

d. h. das Konzentrationsverhältnis der beiden Bestandteile muss, eben wegen der Unveränderlichkeit der Gesamtmassen aller Bestandteile im Systeme, im benachbarten Zustande das gleiche sein, wie im ursprünglichen Zustande.

Daraus also, dass das Konzentrationsverhältnis zweier Bestandteile in irgend einem Zustande in beiden Phasen das gleiche ist, ergibt sich nur eine Gleichung (4):

$$\frac{c_1'}{c_2'} = \frac{c_1''}{c_2''}, \tag{4}$$

dass aber in dem gegen Abgabe und Aufnahme von Materie nach aussen abgeschlossenen System dieses Konzentrationsverhältnis auch noch in einem benachbarten Zustande in beiden Phasen gleich ist, findet in den nachfolgenden zwei Gleichungen (9):

$$\left.\begin{aligned} \frac{dc_1'}{dc_2'} &= \frac{c_1'}{c_2'} \\ \frac{dc_1''}{dc_2''} &= \frac{c_1'}{c_2'} \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

seinen Ausdruck.

Zu diesen beiden Gleichungen (9) treten die unter (3) S. 339 zusammengefassten n Gleichungen zwischen $2n$ Differentialen hinzu, wenn dieser benachbarte Zustand wieder ein Gleichgewichtszustand sein soll. Wir erhalten auf diese Weise $(n+2)$ Gleichungen zwischen $2n$ Differentialen und können demnach nur über $(n-2)$ Differentiale frei verfügen. Das System besässe hiernach nur:

$(n-2)$ Veränderungsmöglichkeiten,

also eine Veränderungsmöglichkeit weniger, als einem zweiphasigen $(n-1)$-Stoffsystem, dessen Verhalten es zeigen soll, entspricht. Es ist demnach eine Gleichung zuviel vorhanden.

Wir können mittels der beiden Gleichungen (9) zwei Differentiale, etwa dc_2' und dc_2'', durch die beiden andern bestimmen:

$$dc_2' = \frac{c_2'}{c_1'}\, dc_1', \qquad dc_2'' = \frac{c_2'}{c_1'}\, dc_1''$$

und die so erhaltenen Werte in das Gleichungssystem (3) einsetzen. Wir erhalten hierdurch das nachfolgende Gleichungssystem (10):

$$\left.\begin{aligned}
\frac{r_1}{T}\, dT - s_1 dp &+ \left(\alpha_1' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_1'\right) dc_1' + \gamma_1' dc_3' + \cdots \mu_1' dc_{n-1}' \\
&+ \left(\alpha_1'' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_1''\right) dc_1'' + \gamma_1'' dc_3'' + \cdots \mu_1'' dc_{n-1}'' = 0 \\
\frac{r_2}{T}\, dT - s_2 dp &+ \left(\alpha_2' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_2'\right) dc_1' + \gamma_2' dc_3' + \cdots \mu_2' dc_{n-1}' \\
&+ \left(\alpha_2'' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_2''\right) dc_1'' + \gamma_2'' dc_3'' + \cdots \mu_2'' dc_{n-1}'' = 0 \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
\frac{r_n}{T}\, dT - s_n dp &+ \left(\alpha_n' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_n'\right) dc_1' + \gamma_n' dc_3' + \cdots \mu_n' dc_{n-1}' \\
&+ \left(\alpha_n'' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_n''\right) dc_1' + \gamma_n'' dc_3'' + \cdots \mu_n'' dc_{n-1}'' = 0,
\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

in welchem demnach $(2n-2)$ Differentiale durch n Gleichungen miteinander verknüpft sind.

Damit das betrachtete, aus n Elementen aufgebaute System, welches sich wie ein $(n-1)$-Stoffsystem verhalten soll, die $(n-1)$ Veränderungsmöglichkeiten eines solchen Systems besitzt, muss eine der in (10) zusammengefassten n Gleichungen eine Folge der andern sein, d. h. es müssen zwischen den Koeffizienten der einzelnen Differentiale die nachfolgenden linearen Beziehungen bestehen:

$$\left.\begin{array}{l}
\lambda_1 r_1 + \lambda_2 r_2 + \lambda_3 r_3 + \cdots \lambda_n r_n = 0 \\
\lambda_1 s_1 + \lambda_2 s_2 + \lambda_3 s_3 + \cdots \lambda_n s_n = 0 \\
\lambda_1 \left(\alpha_1' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_1'\right) + \lambda_2 \left(\alpha_2' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_2'\right) + \lambda_3 \left(\alpha_3' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_3'\right) \\
\qquad\qquad + \cdots \lambda_n \left(\alpha_n' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_n'\right) = 0 \\
\lambda_1 \gamma_1' + \lambda_2 \gamma_2' + \lambda_3 \gamma_3' + \cdots \lambda_n \gamma_n' = 0 \\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
\lambda_1 \mu_1' + \lambda_2 \mu_2' + \lambda_3 \mu_3' + \cdots \lambda_n \mu_n' = 0 \\
\lambda_1 \left(\alpha_1'' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_1''\right) + \lambda_2 \left(\alpha_2'' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_2''\right) + \lambda_3 \left(\alpha_3'' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_3''\right) \\
\qquad\qquad + \cdots \lambda_n \left(\alpha_n'' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_n''\right) = 0 \\
\lambda_1 \gamma_1'' + \lambda_2 \gamma_2'' + \lambda_3 \gamma_3'' + \cdots \lambda_n \gamma_n'' = 0 \\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
\lambda_1 \mu_1'' + \lambda_2 \mu_2'' + \lambda_3 \mu_3'' + \cdots \lambda_n \mu_n'' = 0.
\end{array}\right\} \quad (11)$$

Es müssen also n Koeffizienten $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \ldots \lambda_n$, die nicht alle Null sein dürfen, so bestimmt werden können, dass durch sie sämtliche $(2n-2)$ Gleichungen des obigen Gleichungssystems (11) befriedigt werden. Da die Gleichungen in bezug auf diese Koeffizienten homogen sind, so kommt es nur auf die Verhältnisse derselben, etwa:

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1}, \ \frac{\lambda_3}{\lambda_1}, \ldots \frac{\lambda_n}{\lambda_1}$$

an. Zu ihrer Bestimmung brauchen wir höchstens $(n-1)$ Gleichungen, nämlich dann, wenn keine der Grössen λ Null ist. Geht man mit den so erhaltenen Werten in die restlichen Gleichungen ein, so erhält man mindestens $(n-1)$ Gleichungen, die innerhalb desjenigen Temperatur- und Druckintervalles erfüllt sein müssen, in welchem ein zweiphasiges, aus n Elementen aufgebautes System das Verhalten eines $(n-1)$-Stoffsystems zeigt. Für jeden der Koeffizienten, welcher den Wert Null hat, vermindert sich die Zahl der benötigten Bestimmungs-

gleichungen und vermehrt sich demgemäss die Zahl der zu erfüllenden Bedingungsgleichungen um eine. Bis auf zwei können sämtliche Koeffizienten Null werden. In solchem Falle würde das Verhältnis der beiden von Null verschiedenen Koeffizienten schon durch eine Gleichung bestimmt und die Anzahl $(2n-3)$ der zu erfüllenden Bedingungsgleichungen die maximale sein.

Wir wollen uns jetzt der Betrachtung einiger spezieller Systeme zuwenden.

System mit zwei Elementen.

Der einfachste Spezialfall ist der, dass ein aus zwei Elementen aufgebautes zweiphasiges System innerhalb eines Temperatur- und Druckintervalles das Verhalten eines Einstoffsystems zeigt. Bei einem nur zwei Elemente enthaltenden System bedarf es zur Festlegung der prozentischen Zusammensetzung jeder Phase nur einer Konzentrationsangabe, da nach (1), S. 338:

$$c_1' + c_2' = \frac{M_1'}{M_1' + M_2'} + \frac{M_2'}{M_1' + M_2'} = 1$$

und ebenso:

$$c_1'' + c_2'' = 1 \text{ ist.}$$

Setzen wir also:

$$\left.\begin{aligned} c_2' &= 1 - c_1' = 1 - c' \\ c_2'' &= 1 - c_1'' = 1 - c'' \end{aligned}\right\}, \tag{12}$$

so geht Gleichung (4), S. 340:

$$\frac{c_1'}{c_2'} = \frac{c_1''}{c_2''}$$

über in:

$$c' = c'', \tag{13}$$

d. h. die prozentische Zusammensetzung der beiden koexistierenden Phasen muss zunächst bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Drucke die gleiche sein.

Weiterhin geht die Gleichung (9), S. 342:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dc_1'}{dc_2'} &= \frac{c_1'}{c_2'} \\ \frac{dc_1''}{dc_2''} &= \frac{c_1'}{c_2'} \end{aligned}\right\}$$

in diesem speziellen Falle, da nach (12), S. 345 auch:

$$\left.\begin{aligned} dc_2' &= -dc_1' = -dc' \\ dc_2'' &= -dc_1'' = -dc'' \end{aligned}\right\}$$

ist, über in:

und:
$$\left.\begin{aligned} dc' &= 0 \\ dc'' &= 0 \end{aligned}\right\}, \tag{14}$$

d. h. die prozentische Zusammensetzung der beiden koexistierenden gleich zusammengesetzten Phasen darf sich nicht ändern, wenn man durch Änderung von Druck und Temperatur von dem ursprünglichen Gleichgewichtszustande zu einem benachbarten übergeht.

Daher nimmt das Gleichungssystem (10), S. 343, in welchem eine Gleichung aus den andern folgen muss, für ein System mit nur zwei Elementen die folgende Form an:

$$\left.\begin{aligned} \frac{r_1}{T} dT - s_1 dp &= 0 \\ \frac{r_2}{T} dT - s_2 dp &= 0 \end{aligned}\right\}. \tag{15}$$

Über die Art des Abhängigkeitsverhältnisses, welches zwischen den Gleichungen in (15) bestehen muss, kann, da hier nur zwei Gleichungen vorhanden sind, keine Unsicherheit bestehen. In der Tat nimmt das Gleichungssystem (11), S. 344 für diesen speziellen Fall die Form des nachfolgenden Gleichungssystems (16) an:

$$\left.\begin{aligned} \lambda_1 r_1 + \lambda_2 r_2 &= 0 \\ \lambda_1 s_1 + \lambda_2 s_2 &= 0 \end{aligned}\right\}, \tag{16}$$

in welchem λ_1 und λ_2 von Null verschieden sein müssen. Daraus ergibt sich, wenn $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$ aus einer dieser Gleichungen bestimmt und in die andere eingesetzt wird, dass die Erfüllung der nachfolgenden Gleichung (17):

$$\frac{r_1}{s_1} = \frac{r_2}{s_2}, \tag{17}$$

(in welcher nach S. 339 r_1, bzw. r_2 die vom System aufgenommene Wärmemenge, s_1, bzw. s_2 die auftretende Volumenänderung bedeutet, wenn die Gewichtseinheit des ersten, bzw. zweiten Bestandteiles bei konstantem T und p aus der ersten in die zweite Phase übergeht) die einzige Möglichkeit bietet, vermöge deren die beiden Gleichungen in (15) nur eine einzige darstellen und demgemäss gleichzeitig durch von Null verschiedene Werte von dp und dT befriedigt werden können.

Wir erhalten demnach für ein aus 2 Elementen aufgebautes zweiphasiges System in jedem Falle nur eine einzige Gleichung, nämlich die vorstehende Gleichung (17) als Bedingungsgleichung dafür, dass ein solches System, wenn es sich als Einstoffsystem verhalten soll, die dem Charakter eines solchen Systems entsprechende eine Veränderungsmög-

lichkeit (Monovarianz) besitzt. Das steht mit dem S. 344 für den allgemeinen Fall des aus n Elementen aufgebauten Systems erhaltenen Resultate, wonach die Anzahl der zu erfüllenden Bedingungsgleichungen mindestens $(n-1)$ und höchstens $(2n-3)$ beträgt, in Einklang, da die Differenz zwischen diesen beiden Zahlen $(n-2)$ ist und für $n=2$ verschwindet.

Umgekehrt lässt sich zeigen[1], dass innerhalb des Temperatur- und Druckintervalles, in dem Gleichung (17) erfüllt ist, zwei koexistierende Phasen gleicher Zusammensetzung diese bei einer Temperatur- und zugehörigen Druckänderung nicht ändern.

Zur graphischen Darstellung der prozentischen Zusammensetzung eines Zweistoffsystems genügt ein eindimensionales Gebilde. Wir wählen dazu die Gerade AB (Fig. 1), auf der die Endpunkte A und B den das System aufbauenden Elementen A und B entsprechen. Eine Mischung dieser beiden Elemente von der Konzentration E möge nun als zweiphasiges System innerhalb eines bestimmten Temperatur- und Druckintervalles das Verhalten eines Einstoffsystems zeigen. Nach (13) S. 345 muss dann zunächst die prozentische Zusammensetzung der beiden koexistierenden Phasen in E die gleiche sein, woraus sich die Notwendigkeit einer horizontalen Tangente an den beiden Gleichgewichtskurven im Konzentrations-Temperatur- und Konzentrations-Druckdiagramm ergibt. Weiterhin muss nach (14) S. 346 die Zusammensetzung der beiden koexistierenden Phasen von Temperatur und Druck unabhängig sein, d. h. die Konzentration E, bei der die beiden Gleichgewichtskurven eine horizontale Tangente haben, darf sich durch Änderung von Temperatur und Druck nicht verschieben. Die Konzentration E teilt also die Gerade AB in zwei Teilstrecken AE und BE dergestalt, dass, wenn die Zusammensetzung des ganzen Systems durch einen Punkt der einen Teilstrecke dargestellt wird, dieses auch bezüglich der Zusammensetzung jeder der koexistierenden Phasen der Fall ist. Es ist also innerhalb desjenigen Temperatur- und Druckintervalles, in dem die Mischung E das Verhalten eines Einstoffsystems zeigt, nicht möglich, aus dem einen Teile der Geraden AB in den andern zu gelangen, E ist für das betrachtete Gleichgewicht ein *unüberschreitbarer Punkt*. Entspricht die Gesamtkonzentration des Systems dem Punkte E, so gilt dieses auch für die beiden koexistierenden Phasen. Das zweiphasige Zweistoffsystem mit den beiden Komponenten A und B

A E B

Fig. 1.

[1] R. Ruer, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 368 (1908).

zerfällt also bei der Konzentration E in 2 Zweistoffsysteme mit den Komponenten A und dem Gemische E und B und dem Gemische E.

Wir wollen das aus den beiden Elementen A und B aufgebaute System AB als Totalsystem bezeichnen, die beiden Zweistoffsysteme, in die es zerfällt, sollen Partialsysteme genannt werden, das sie voneinander trennende System, welches innerhalb eines Temperatur- und Druckintervalles das Verhalten eines Systems nächst niederer Ordnung, in unserem Falle also das eines Einstoffsystems zeigt, möge Grenzsystem heissen. Dann können wir das Vorstehende kurz dahin zusammenfassen, dass das Totalsystem zweiter Ordnung AB durch das Grenzsystem erster Ordnung E in zwei Partialsysteme zweiter Ordnung AE und BE zerfällt.

System mit drei Elementen.

Für ein aus drei Elementen aufgebautes zweiphasiges System, welches sich innerhalb eines Temperatur- und Druckintervalles wie ein binäres System verhält und demgemäss bezüglich seiner Konzentrationen der Gleichung (4) S. 340 und den Gleichungen (9) S. 342 Genüge leistet, erhalten die Gleichungssysteme (10) S. 343 und (11) S. 344 die nachfolgende Form der Gleichungssysteme (18) und (19):

$$\left.\begin{aligned}
\frac{r_1}{T}\,dT - s_1\,dp + \left(\alpha_1' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_1'\right)dc_1' + \left(\alpha_1'' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_1''\right)dc_1'' &= 0 \\
\frac{r_2}{T}\,dT - s_2\,dp + \left(\alpha_2' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_2'\right)dc_1 + \left(\alpha_2'' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_2''\right)dc_1'' &= 0 \\
\frac{r_3}{T}\,dT - s_3\,dp + \left(\alpha_3' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_3'\right)dc_1' + \left(\alpha_3'' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_3''\right)dc_1'' &= 0
\end{aligned}\right\}\quad(18)$$

$$\left.\begin{aligned}
&\lambda_1 r_1 + \lambda_2 r_2 + \lambda_3 r_3 = 0 \\
&\lambda_1 s_1 + \lambda_2 s_2 + \lambda_3 s_3 = 0 \\
&\lambda_1\left(\alpha_1' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_1'\right) + \lambda_2\left(\alpha_2' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_2'\right) + \lambda_3\left(\alpha_3' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_3'\right) = 0 \\
&\lambda_1\left(\alpha_1'' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_1''\right) + \lambda_2\left(\alpha_2'' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_2''\right) + \lambda_3\left(\alpha_3'' + \frac{c_2'}{c_1'}\beta_3''\right) = 0
\end{aligned}\right\}\quad(19)$$

Im Gleichungssystem (18) muss eine der drei Gleichungen aus den andern folgen, damit das System die dem Charakter eines zweiphasigen binären Systems entsprechenden zwei Veränderungsmöglichkeiten (Divarianz) besitzt. Daraus folgt, dass sich Werte von λ_1, λ_2, λ_3, die nicht sämtlich Null sein dürfen, so bestimmen lassen müssen, dass die vier Gleichungen in (19) durch sie befriedigt werden.

Umgekehrt lässt sich zeigen[1]), dass, wenn dieses möglich ist, und

[1]) R. Ruer, Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 18 (1909).

Gleichung (4) S. 340 Geltung hat, dann auch Gleichung (9) S. 342 erfüllt sein muss. In dieser Hinsicht treffen wir also auf ganz analoge Verhältnisse, wie wir sie bei dem System mit zwei Elementen antrafen. Die Möglichkeit, für das Gleichungssystem (19) befriedigende λ-Werte zu bestimmen, ist die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, dass sich ein zweiphasiges, aus drei Elementen aufgebautes System, in dem bei einem bestimmten Drucke und einer bestimmten Temperatur das Verhältnis der beiden Konzentrationen in den koexistierenden Phasen das gleiche ist, wie ein Zweistoffsystem verhält.

Im Gegensatz zum Systeme mit zwei Elementen kann jedoch dieser Bedingung in mehr als einer Weise genügt werden. Es ist möglich, dass alle drei Koeffizienten von Null verschieden sind; es ist auch möglich, dass einer von ihnen Null ist. Im ersten Falle brauchen wir zur Bestimmung der beiden Verhältnisse:

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad \text{und:} \quad \frac{\lambda_3}{\lambda_1}$$

zwei der in (19) zusammengefassten vier Gleichungen, so dass zwei Gleichungen als Bedingungsgleichungen zurückbleiben; im zweiten Falle bestimmt sich das Verhältnis der beiden von Null verschiedenen Koeffizienten schon aus einer Gleichung, so dass wir ein System von drei Bedingungsgleichungen erhalten, deren Forderungen verschieden sind, je nachdem λ_1, λ_2 oder λ_3 den Wert Null hat.

Diese Unsicherheit hat darin ihren Grund, dass das Abhängigkeitsverhältnis, in dem die drei Gleichungen in (18) zueinander stehen, ein verschiedenes sein kann. Es kann eine die Folge der beiden andern sein, in welchem Falle alle drei Werte von Null verschieden wären; es können auch zwei Gleichungen, etwa die erste und zweite oder die erste und dritte oder die zweite und dritte auseinander folgen, in welchem Falle beziehungsweise λ_3 oder λ_2 oder λ_1 Null wäre.

Es ist a. a. O. darauf hingewiesen[1]), dass die Annahme, dass:

$$\lambda_3 = 0$$

ist, von vornherein wahrscheinlich ist, da sie nach obigem darauf hinausläuft, dass im Gleichungssystem (18) die beiden ersten Gleichungen auseinander folgen, also jene beiden Gleichungen, welche sich auf die virtuelle Verschiebung derjenigen zwei Elemente beziehen, deren Mischung sich wie ein einheitlicher Stoff verhält. Diese Annahme ist für spezielle Fälle exakt begründet worden[2]). Sie führt zu drei Bedingungsgleichungen, von denen eine die Form:

---

[1]) Loc. cit. S. 21.
[2]) Loc. cit. S. 31.

$$\frac{r_1}{s_1} = \frac{r_2}{s_2}, \tag{20}$$

also dieselbe Form, wie Gleichung (17) S. 346 hat.

Wir benutzen zur graphischen Darstellung der prozentischen Zusammensetzung des aus den drei Elementen A, B, C aufgebauten Systems das gleichseitige Dreieck ABC (Fig. 2). Für das betrachtete zweiphasige Gleichgewicht und innerhalb des Temperatur- und Druckintervalles, in dem das System aus C und dem binären aus A und B bestehenden Gemische E das Verhalten eines Zweistoffsystems zeigt, ist CE eine unüberschreitbare Gerade. Unter diesen Umständen zerfällt also das Totalsystem dritter Ordnung ABC durch das Grenzsystem zweiter Ordnung CE in zwei Partialsysteme dritter Ordnung ACE und BCE, genau so, wie das Totalsystem zweiter Ordnung AB durch das Grenzsystem erster Ordnung E in zwei Partialsysteme zweiter Ordnung AE und BE zerfällt.

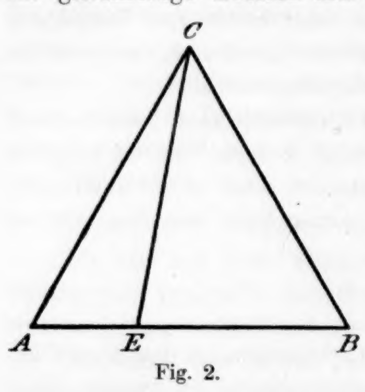


Fig. 2.

System mit vier Elementen.

Für ein aus vier Elementen aufgebautes System entspricht dem für n Elemente aufgestellten Gleichungssystem (11) S. 344 das folgende:

$$\left.\begin{aligned}
&\lambda_1 r_1 + \lambda_2 r_2 + \lambda_3 r_3 + \lambda_4 r_4 = 0\\
&\lambda_1 s_1 + \lambda_2 s_2 + \lambda_3 s_3 + \lambda_4 s_4 = 0\\
&\lambda_1 (\alpha_1' + \frac{c_2'}{c_1'} \beta_1') + \lambda_2 (\alpha_2' + \frac{c_2'}{c_1'} \beta_2') + \lambda_3 (\alpha_3' + \frac{c_2'}{c_1'} \beta_3')\\
&\qquad\qquad + \lambda_4 (\alpha_4' + \frac{c_2'}{c_1'} \beta_4') = 0\\
&\lambda_1 \gamma_1' + \lambda_2 \gamma_2' + \lambda_3 \gamma_3' + \lambda_4 \gamma_4' = 0\\
&\lambda_1 (\alpha_1'' + \frac{c_2'}{c_1'} \beta_1'') + \lambda_2 (\alpha_2'' + \frac{c_2'}{c_1'} \beta_2'') + \lambda_3 (\alpha_3'' + \frac{c_2'}{c_1'} \beta_3'')\\
&\qquad\qquad + \lambda_4 (\alpha_4'' + \frac{c_2'}{c_1'} \beta_4'') = 0\\
&\lambda_1 \gamma_1'' + \lambda_2 \gamma_2'' + \lambda_3 \gamma_3'' + \lambda_4 \gamma_4'' = 0
\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Es müssen sich Werte für $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ bestimmen lassen, die alle sechs Gleichungen befriedigen, damit das System die einem zweiphasigen

Dreistoffsystem zukommenden drei Veränderungsmöglichkeiten (Trivarianz) besitzt. Wenn keiner der λ-Werte Null ist, erhalten wir demnach drei Bedingungsgleichungen.

Jedoch werden wir auch hier in Analogie mit dem aus drei Elementen aufgebauten Systeme zweiter Ordnung zu der Annahme neigen, dass das Abhängigkeitsverhältnis, in dem die vier Gleichungen des aus dem Gleichungssystem (10) S. 343 für $n = 4$ sich ergebenden Gleichungssystems zueinander stehen, ein derartiges ist, dass die erste und zweite Gleichung auseinander folgen, also in Wirklichkeit nur eine einzige Gleichung darstellen. Diese Annahme, wonach also λ_3 und λ_4 Null sind, führt zu fünf Bedingungsgleichungen, von denen eine wiederum die Form:

$$\frac{r_1}{s_1} = \frac{r_2}{s_2}, \tag{22}$$

also die gleiche Form, wie die Gleichungen (17) und (19) hat.

Wir benutzen zur graphischen Darstellung der prozentischen Zusammensetzung des aus den vier Elementen A, B, C, D aufgebauten Systems das reguläre Tetraeder $ABCD$ (Fig. 3). Für das betrachtete zweiphasige Gleichgewicht und innerhalb des Temperatur- und Druckintervalles, in dem das System aus C, D und dem binären, aus A und B bestehenden Gemische E das Verhalten eines Dreistoffsystems zeigt, ist ECD eine unüberschreitbare Ebene. Das Totalsystem vierter Ordnung $ABCD$ zerfällt also durch das Grenzsystem ECD, welches sich wie ein System dritter Ordnung verhält, in die zwei Partialsysteme vierter Ordnung $AECD$ und $BECD$. Wir erkennen, dass die Voraussetzung dafür, dass ein System aus vier Elementen das durch Fig. 3 ausgedrückte Verhalten zeigt, die Existenz zweier unüberschreitbarer Geraden, nämlich der von EC in dem ternären Systeme ABC und von ED in dem ternären Systeme ABD ist. Dies sagt nichts weiter aus, als dass die binäre Mischung E, wenn sie sich allen Mischungen aus C und D gegenüber wie ein einheitlicher Stoff verhält, sich auch den reinen Stoffen gegenüber so verhalten muss.

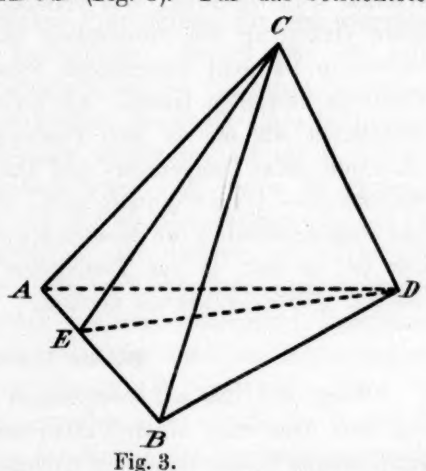


Fig. 3.

System mit n Elementen.

Wenden wir uns jetzt noch einmal dem aus n Elementen aufgebauten Systeme zu, so werden wir auch hier annehmen, dass das Abhängigkeitsverhältnis zwischen den n Gleichungen des Gleichungssystems (10) S. 343, von denen jede sich auf die virtuelle Verschiebung eines der das System aufbauenden n Elemente bezieht, ein derartiges ist, dass die beiden ersten Gleichungen auseinander folgen, also jene beiden Gleichungen, die sich auf die virtuelle Verschiebung derjenigen beiden Elemente beziehen, deren Mischung sich wie ein einheitlicher Stoff verhält. Unter dieser Voraussetzung sind die in (11) S. 344 auftretenden Koeffizienten λ_3 bis λ_n Null, und wir erhalten $(2n-3)$ Bedingungsgleichungen, von denen eine wiederum

$$\frac{r_1}{s_1} = \frac{r_2}{s_2} \tag{23}$$

lautet.

Unabhängig von dieser Annahme zerfällt das Totalsystem $n$ter Ordnung durch ein Grenzsystem $(n-1)$ter Ordnung in zwei Partialsysteme $n$ter Ordnung. Wie verstehen hier unter einem Totalsystem $n$ter Ordnung die Gesamtheit aller Gleichgewichte zwischen den beiden in Betracht kommenden Phasen, welche sich mit Hilfe der n Elemente herstellen lassen. Als Grenzsystem $(n-1)$ter Ordnung bezeichnen wir ein in dem Totalsystem auftretendes System, welches innerhalb eines Temperatur- und Druckintervalles das Verhalten eines Systems $(n-1)$ter Ordnung zeigt. Da es innerhalb dieses Temperatur- und Druckintervalles für das betrachtete Gleichgewicht unüberschreitbar ist, so teilt es das Totalsystem in zwei Systeme $n$ter Ordnung, die wir Partialsysteme nennen.

Binäre Verbindungen.

Wenn wir uns auf zweiphasige Systeme beschränken, so nehmen wir stets dann eine binäre Verbindung an, wenn in einem n Elemente enthaltenden Totalsysteme ein Grenzsystem $(n-1)$ter Ordnung auftritt. Das Totalsystem $n$ter Ordnung zerfällt hierdurch in zwei Partialsysteme $n$ter Ordnung. Der einfachste Fall, dass ein Totalsystem zweiter Ordnung durch ein Grenzsystem in zwei Partialsysteme zweiter Ordnung zerfällt, liefert uns das Gesetz der konstanten Proportionen, da die charakteristische Eigenschaft der Grenzsysteme, für das betrachtete Gleichgewicht innerhalb eines Temperatur- und Druckintervalles unüberschreitbar zu sein, die Unabhängigkeit ihrer Lage gegenüber Änderungen von Temperatur und Druck innerhalb dieses Intervalles erfordert. Für ein

Totalsystem dritter Ordnung ergibt sich die Existenz einer unüberschreitbaren Geraden, für ein solches vierter Ordnung die einer unüberschreitbaren Fläche, für ein solches n ter Ordnung, dessen Zusammensetzung wir durch ein $(n-1)$-dimensionales Gebilde dargestellt denken, die Existenz eines unüberschreitbaren Gebildes von $(n-2)$ Dimensionen. Nimmt man den Begriff der binären chemischen Verbindung als gegeben an, so besitzt sie also die Eigenschaft, in einem Totalsystem n ter Ordnung das Auftreten eines Grenzsystems $(n-1)$ ter Ordnung zu verursachen, und man kann dieses auch so aussprechen, dass sie die Rolle eines einheitlichen Stoffes zu spielen vermag, indem ihre Bestandteile das Bestreben haben, in unverändertem Verhältnisse zusammenzubleiben. Dieses Bestreben kann sich, je nach Abwesenheit oder Gegenwart fremder Stoffe, in verschiedener Weise äussern: Besitzt die reine Verbindung die Eigenschaft, bei einem bestimmten Drucke und einer bestimmten Temperatur ohne Änderung ihrer prozentischen Zusammensetzung in einen andern Aggregatzustand oder in eine andere Modifikation überzugehen, so behält sie diese Eigenschaft bei, wenn Temperatur und Druck innerhalb gewisser Grenzen geändert werden (Gesetz der konstanten Proportionen für eine unzersetzt destillierende, schmelzende usw. Verbindung). Bringt man die reine Verbindung mit einem dritten, eventuell vierten Elemente zusammen, so verhält sich das so hergestellte System innerhalb eines bestimmten Temperatur- und Druckintervalles sehr häufig so, als ob es aus nur zwei eventuell drei Stoffen aufgebaut wäre. Oft treten in solchen n Elemente enthaltenden Systemen, die wir als Grenzsysteme $(n-1)$ ter Ordnung bezeichnet haben, Grenzsysteme noch niederer, $(n-2)$ ter oder $(n-3)$ ter Ordnung auf, d. h. die binäre Verbindung tritt als Ganzes mit den fremden Elementen zu einer ternären, quaternären Verbindung zusammen. Diese letztere Erfahrungstatsache kann zur Herleitung des Gesetzes der Verbindungsgewichte dienen (W. Ostwald). Nach der vorstehend dargelegten Auffassung ergeben sich sowohl das Gesetz der konstanten Proportionen, als auch das Gesetz der Verbindungsgewichte aus dem allgemeinen Kriterium für Verbindungen, als welches wir das Auftreten von Grenzsystemen niederer Ordnung in einem Totalsystem n ter Ordnung erkannt haben, und zwar bildet das Gesetz der konstanten Proportionen den einfachsten Spezialfall, nämlich den der Existenz eines Grenzsystems erster Ordnung in einem Totalsystem zweiter Ordnung.

Die vorstehende Untersuchung hat gezeigt, dass die Existenz solcher Grenzsysteme an die Erfüllung gewisser Bedingungsgleichungen zwischen Wärmetönungen, Volumenänderungen, Konzentrationen, thermodyna-

mischen Potentialen und ihren Ableitungen nach den Konzentrationen geknüpft ist. Die allgemeine Gleichgewichtslehre fordert daher weder, dass die Grundgesetze der Chemie (die Gesetze der konstanten Proportionen und der Verbindungsgewichte) nur angenäherte Gültigkeit besitzen, noch bedarf sie zu ihrer Formulierung der Einführung neuer, ihr an und für sich fremder Begriffe.

Die für die Existenz eines Grenzsystems $(n-1)$ter Ordnung in einem Totalsystem $n$ter Ordnung aufgestellten Bedingungen sind nur für $n = 2$, d. h. für ein aus zwei Elementen aufgebautes System auf nur eine Weise zu erfüllen. Man erhält in diesem Falle die einfache Beziehung (17) S. 346:

$$\frac{r_1}{s_1} = \frac{r_2}{s_2},$$

welche demnach für eine binäre, ohne Zersetzung siedende oder schmelzende oder sich umwandelnde Verbindung dem Gesetze der konstanten Proportionen äquivalent ist.

Für $n > 2$ lassen die aufgestellten Bedingungsgleichungen verschiedene Lösungen zu, doch hat man Grund zu der Annahme, dass die Lösung hier in derselben Weise bewirkt wird, wie bei dem aus zwei Elementen aufgebauten Systeme. Unter dieser Annahme gelangt man, abgesehen von andern Bedingungen, wiederum zu einer Gleichung von der Form:

$$\frac{r_1}{s_1} = \frac{r_2}{s_2}$$

und demgemäss zu dem Resultate, dass diese für eine reine binäre, ohne Zersetzung siedende oder schmelzende usw. Verbindung geltende Beziehung auch bei Zutritt weiterer Elemente fortbesteht, wenn die Verbindung sich diesen gegenüber als Ganzes verhält.

Aachen, Eisenhüttenmännisches Institut der Techn. Hochschule.

Flüssige Kristalle und Avogadros Gesetz.

Von

O. Lehmann.

(Eingegangen am 10. 11. 09.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

Das besonders für die Chemie fundamentale Gesetz von Avogadro, welches in bester Übereinstimmung steht mit Gay-Lussacs Gesetz der Volumenverhältnisse chemisch sich verbindender Gase, ergibt sich aus den beiden Hypothesen der kinetischen Gastheorie, der Druck eines Gases sei proportional seiner Dichte und dem Quadrate der Molekulargeschwindigkeit, und der andern, die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle sei proportional der absoluten Temperatur. In Verbindung mit dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz lautet es[1]):

$$p = \frac{8319 \, . \, \tau}{v} \text{ Dezimegadynen pro qm,}$$

wenn p den Druck des Gases bedeutet, v das Volumen von 1 kg-Mol in Kubikmetern und τ die absolute Temperatur, oder:

$$p = 8319 \, . \, c \, . \, \tau,$$

d. h., befinden sich in einem Kubikmeter c kg-Mol des Gases, so ist dessen Druck gemessen in Dezimegadynen pro qm das $8319 \, . \, c$-fache der absoluten Temperatur, somit dieser proportional, wenn c konstant ist.

Sind mehrere Gase zugleich vorhanden, so stören sie sich in ihren Druckwirkungen dem Daltonschen Gesetze gemäss nicht, der Gesamtdruck ist:

$$p = 8319 \, (c_1 + c_2 + \cdots) \, . \, \tau,$$

wenn c_1, $c_2 \ldots$ die molekularen räumlichen Konzentrationen bedeuten, d. h. die Anzahl kg-Mol der einzelnen Gase, welche in einem Kubikmeter vorhanden sind. Nach van 't Hoffs Theorie gibt dieselbe Formel den osmotischen Druck, wenn c_1, $c_2, \ldots$ die molekularen räumlichen Konzentrationen der gelösten Substanzen bedeuten, für welche die Membran des Gefässes undurchlässig ist. Sie bestimmt auch die Dampftensions-

[1]) Siehe W. Nernst, Theoret. Chemie, 5. Aufl. Stuttgart 1907, S. 43, u. O. Lehmann, Leitfaden der Physik, Braunschweig 1907, S. 140.

erniedrigungen (Siedepunktserhöhungen) und Gefrierpunktserniedrigungen des Lösungsmittels, welche durch Auflösung der fraglichen Substanzen in den Konzentrationen c_1, c_2... in demselben hervorgebracht werden, da den Sätzen der Thermodynamik gemäss feste Beziehungen derselben zum osmotischen Druck bestehen müssen. Sowohl in Anwendung auf Gase, wie auf verdünnte Lösungen ermöglicht das Avogadrosche Gesetz Bestimmung des Molekulargewichtes.

Obschon nun das Avogadrosche Gesetz hierdurch in sehr einfacher Weise von den quantitativen Beziehungen in zahllosen Fällen chemischer Reaktionen Rechenschaft zu geben vermag und Klarheit in sehr verwickelte Verhältnisse gebracht hat, besitzt es doch nur den Wert einer Hypothese (insofern es aus einer solchen abgeleitet ist), nicht den Wert einer Tatsache, wie die übrigen genannten Gasgesetze. Tritt es in Widerspruch mit einer Tatsache, so wird man somit nicht schliessen dürfen, die letztere sei falsch, sondern man wird prüfen müssen, ob die Hypothese, auf welcher das Avogadrosche Gesetz beruht, in dem betreffenden Falle wirklich zulässig ist.

Eine solche Tatsache, welche zu dem Avogadroschen Gesetz nicht passen will, ist die Existenz flüssiger Kristalle[1]). Über die Entstehung dieses Begriffes ist in der 4. Aufl. von Nernsts Theoret. Chemie S. 98 eine ganz unrichtige Darstellung gegeben. Dort wird gesagt, wenn die Kräfte, welche die gesetzmässige Anordnung der Moleküle im Kristall bedingen, sehr schwach werden, müsse offenbar schon die Kapillarspannung eine Deformation des Kristalles veranlassen, d. h. man erhalte dann einen flüssigen Kristall. Diese selbstverständliche Konsequenz der bisherigen physik.-chem. Anschauungen sei durch die Auffindung trüber Schmelzen durch die Herren Reinitzer und Gattermann bestätigt worden. Von mir seien dann (wie später gesagt wird, wertlose) optische Untersuchungen ausgeführt worden, die dies zu bestätigen schienen. Wer jene selbstverständliche Konsequenz gezogen hat, wird leider nicht angegeben. In der 5. Aufl., S. 633 wird gesagt: „Die Erscheinung, dass es bis zum gewissen Grade biegsame und selbst plastische Kristalle gibt, ist seit langem bekannt.“ Wieder fehlt die Angabe, wo man sich hierüber unterrichten kann. Beim Nachsuchen wird man finden dass die erste Angabe darüber in meiner Abhandlung über die reguläre Modifikation des Jodsilbers enthalten ist[2]). Die Existenz zusammen-

---

[1]) O. Lehmann, Flüssige Kristalle, Leipzig, W. Engelmann, 1904; Ann. d. Phys. [4] **20,** 77 (1906); Journ. d. Phys. **8,** 713 (1909).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41,** 3774 (1908) und Ann. d. Phys. [4] **25,** 852 u. **27,** 1099 (1908).

fliessender Kristalle wurde ebenfalls zuerst von mir vermutet[1]) und dann auch wirklich beobachtet, zuerst bei Ammoniumoleat[2]).

Diese Entdeckung steht in direktem Widerspruch zu der herkömmlichen, auch in dem genannten Werke Nernsts (S. 75) zugrunde gelegten Definition: „Ein Kristall ist ein homogener fester Körper, dessen physikalische Eigenschaften nur von der Richtung, nicht vom Orte abhängen und für alle parallelen gleichen Richtungen gleich sind", denn ein geflossener oder ein auch nur verbogener Kristall kann hiernach nicht existieren, ein verbogener Körper wäre kein Kristall mehr, denn er genügt nicht der Definition. Schon hieraus ist ersichtlich, dass unmöglich die vorhandenen Anschauungen zur Entdeckung des neuen Begriffes führen konnten. Tatsächlich ist derselbe hervorgegangen aus langjährigen Studien mittels des von mir (1872) konstruierten Kristallisationsmikroskopes[3]), welches qualitative Untersuchungen an sehr geringen Substanzmengen in sehr kurzer Zeit auszuführen gestattet und so ermöglicht, ein weit umfangreicheres Material direkter Beobachtungen zusammenzubringen, als es auf gewöhnlichem, makroskopischem Wege gewonnen werden könnte. Hierdurch erklärt sich, dass die Lehre von den flüssigen Kristallen nicht recht zu den Lehren der physikalischen Chemie passen will und nicht ohne Ausmerzung unrichtiger Vorstellungen und Lehrsätze eingefügt werden kann.

Bisher suchte man, über die Schwierigkeit hinwegzukommen, indem man die Existenz solcher Gebilde nicht als erwiesen betrachtete. Selbst die vor kurzem erschienene 6. Auflage des zitierten hervorragenden Lehrbuches der physikalischen Chemie von W. Nernst[4]), welches eine kurze Übersicht über das, was auf genanntem Gebiete als sicher gestelltes Ergebnis der Wissenschaft zu betrachten ist, geben will, berichtet (ebenso wie die vorhergehende, aber im Gegensatz zu der erwähnten Stelle der 4. Auflage) gegen meine Auffassung der Existenz flüssiger Kristalle beständen die „schwerwiegendsten Bedenken, dieselbe erscheine „als in sich widerspruchsvoll unannehmbar"…. „Schreibt man den offenbar vollkommen beweglichen Molekülen der trüben Schmelze ein Kristallisationsvermögen zu, so ist nicht einzusehen, warum sich das Orientierungsvermögen der Moleküle nicht durch die

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 462 (1889).
[2]) Loc. cit. **18**, 91 (1895).
[3]) Vgl. O. Lehmann, Molekularphysik, Leipzig, W. Engelmann, 1888/1889, u. Flüssige Kristalle 1904; ferner die Literaturzusammenstellung am Schlusse von J. Frick, Physik. Technik, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, Bd. II (2) 1909.
[4]) Theoret. Chemie, 6. Aufl. Stuttgart 1909, S. 636.

ganze Flüssigkeit fortpflanzen und so einen klaren Kristall bilden sollte. Nimmt man anderseits an, um die Trübung zu erklären, dass sich Kristallaggregate bilden, so müssten dieselben die Rolle sehr grosser Moleküle spielen, und abgesehen davon, dass damit offenbar die leichte Beweglichkeit der trüben Schmelze unvereinbar ist, fand Schenck gerade im klassischen Beispiel des *p*-Oxyanisols durch Anwendung der Methode von Eötvös [1]) das normale Molekulargewicht".

Was das erste Bedenken anbelangt, so wurde zuerst von G. Tammann [2]) ausgesprochen, weil flüssig-kristallinische Massen trübe erscheinen, müssten sie Emulsionen sein, wie auch ich selbst anfänglich angenommen hatte [3]), besonders zur Erklärung der von Reinitzer beobachteten Farbenerscheinungen, welche an Christiansens Monochrome erinnerten.

Ich habe aber alsbald darauf erwidert [4]), Tammann befinde sich im Irrtum, insofern nur Aggregate verschieden orientierter winziger flüssiger Kristalle trüb erscheinen (wie natürlich, wegen der mehrfachen Lichtbrechung an den Grenzen), während einzelne Kristallindividuen durchaus klar sind. Gleiches geschah, als Nernst eine ähnliche Ansicht aufstellte [5]). Nicht verständlich erscheint deshalb, warum Nernst auch in der neuesten eben erschienenen Auflage seines Lehrbuches (S. 637), dazu noch mit besonderm Nachdruck behauptet, dass „die Trübung der Substanz in einem gewissen Temperaturgebiet offenbar untrennbar anhaftet", und dass wir folglich „noch immer einer in sich logisch klaren und zugleich einleuchtenden Auffassung entbehren."

Derartige, sich direkt widersprechende Beobachtungsergebnisse werden zweckmässig zur Aufklärung einer Kommission übergeben. Aus Anlass der Behauptungen Tammanns [6]) gelegentlich einer Diskussion,

---

[1]) Das Gesetz von Eötvös drückt für die molekulare Oberflächenenergie dasselbe aus wie das Avogadrosche Gesetz bezüglich der molekularen Raumenergie. Ist nämlich P der Druck, V das Volumen und τ die absolute Temperatur, so ist nach Avogadros Gesetz: $P.M.V = R.\tau$, worin R eine von der Natur des Gases abhängige Konstante ist. Nach Eötvös' Gesetz ist analog $\gamma.M.s = K.\tau$, wenn γ die Oberflächenspannung, s die Oberfläche und K wieder eine von der Natur der Substanz unabhängige Konstante. Gewöhnlich wird es in die Form gebracht:

$$\gamma(M.v)^{2/3} = K.\tau,$$

worin $M.v$ das Molekularvolumen bedeutet.

[2]) Ann. d. Phys. [4] 4, 524 (1901) u. 8, 106 (1902).

[3]) Molekularphysik 2, 592 (1889).

[4]) Ann. d. Phys. [4] 5, 236 (1901) u. 8, 908 (1902).

[5]) Diskussion, Z. f. Elektroch. 12, 431 (1906) u. O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 8, 45 (1906).

[6]) Z. f. Elektroch. 1905, 955.

wurde auch von der deutschen Bunsengesellschaft (Präsident W. Nernst) eine solche Kommission unter Vorsitz von J. H. van 't Hoff (1905), offiziell berufen; sie hat aber bisher noch keinen Bericht erstattet.

Nötig erscheint dies heute nicht mehr, nachdem sowohl die Präparate [1]), wie auch die Instrumente [2]) ohne grosse Kosten im Handel zu haben sind, und eine genaue Gebrauchsanweisung in einer verbreiteten Zeitschrift [3]) gegeben ist, welche jedermann ermöglicht, die Versuche ohne weitere Umstände zu wiederholen und sich zu überzeugen, dass tatsächlich grosse, einzelne Individuen flüssiger Kristalle, namentlich solche mit parallelen Molekülen [4]), erhalten werden können, welche ganz ebenso durchsichtig sind, wie gewöhnliche, feste Kristalle.

Wenn Nernst, wie er angibt, nirgendwo eine Angabe darüber finden konnte, weshalb nicht die Orientierung der Moleküle gleichmässig auf die ganze flüssige Masse sich erstrecke (wobei diese einen einzigen klaren Kristall bilden würde), dass vielmehr eine kristallinische Masse stets aus zahlreichen, verschieden orientierten Kristallindividuen besteht (so dass notwendig infolge der Doppelbrechung an den Grenzen, obschon dort keine Sprünge und Mutterlaugenreste sich befinden, Zerstreuung des Lichtes, also Trübung eintreten muss), so zeigt dies nur, dass ihm die betreffende Literatur über die flüssigen Kristalle unverständlich geblieben ist; denn fortwährend wird davon gesprochen, die Orientierung der Moleküle gehe von der Oberfläche aus (nicht etwa von einem Punkt im Innern), und es versteht sich doch von selbst, dass die verschiedenen Punkte der Oberfläche im allgemeinen ganz verschiedene Orientierungen erzeugen, weshalb unmöglich die ganze Flüssigkeit einheitliche Struktur annehmen kann. Bei reiner Substanz (ohne beigefügtes Lösungsmittel) sind es die an den Wandungen haftenden dünnen Schichten fester, kristallisierter Substanz, welche orientierend wirken und in engen Kapillarräumen flüssige Kristalle mit parallelen Molekülen erzeugen, welche die früher vorhandenen festen Kristalle in Form und Struktur nachahmen [5]). Ist ein Lösungsmittel zugegen, so dass freischwebende Tropfen sich bilden, so ist es die Oberflächenspannung, welche die Moleküle an der Oberfläche richtet, von welcher aus die richtende Wirkung nach dem Innern sich fortsetzt, wo-

[1]) Von Dr. S. Gärtner in Halle a. S., Dorotheenstr. 9.

[2]) Einfache bei Dr. Steeg und Reuter in Homburg v. d. H., vollkommenere auch für Projektion und Photographie geeignete, von Carl Zeiss in Jena.

[3]) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. **10**, 553 (1909). Flüssige Kristalle u. die Theorien des Lebens, 2. Aufl. Die scheinbar lebenden Kristalle, Esslingen 1907.

[4]) Siehe O. Lehmann, Wied. Ann. **41**, 528 (1890).

[5]) Siehe O. Lehmann, Flüssige Kristalle, Leipzig 1904, S. 58.

durch eben die oft beschriebene, eigentümliche Struktur der Kristalltropfen[1]) zustande kommt. Dies ist selbst dann noch der Fall, wenn die Tropfen so sehr gegeneinander gepresst sind, dass sie ihre Kugelform verlieren, falls nämlich noch eine dünne Schicht von adsorbierter Mutterlauge sie trennt[2]). Bei dünn gepressten Tropfen wirkt naturgemäss die Adsorptionskraft des Glases, so dass Tropfen mit zusammengesetzter Struktur entstehen[3]), die nur ganz langsam, soweit es die Reibung am Glase gestattet, allmählich einheitliche, normale Struktur annehmen oder pseudoisotrop[4]) werden. In beiden Fällen werden sie völlig klar, was die Färbung durch Emulsion, die Nernst für möglich (allerdings für noch nicht ganz bewiesen) hält, ausschliesst. Bei flüssigen Kristallen mit Gestaltungskraft, kann einheitliche Struktur schon wegen der Zwillingsbildung nicht zustande kommen[5]), da in Zwillingsstellung befindliche Moleküle sich im Gleichgewicht befinden, d. h. keine drehende Wirkung aufeinander ausüben. Die Grösse der in Zwillingsstellung befindlichen Individuen ist im allgemeinen sehr gering, so dass aus diesem Grunde allein schon eine grössere flüssig-kristallinische Masse das Licht unmöglich ungestört lassen kann, also bei Beobachtung mit freiem Auge notwendig trübe erscheinen muss[6]).

Das Faktum der Existenz flüssiger Kristalle[7]) kann somit heute niemand mehr bezweifeln, und wenn dieselbe mit physikalisch-chemischen Theorien nicht vereinbar ist, so wird man, wie schon eingangs hervorgehoben, eben diese entsprechend modifizieren müssen[8]).

Hierzu gehört vor allem das Avogadrosche Gesetz.

---

[1]) Loc. cit. S. 61 u. ff. [2]) Loc. cit. Taf. 10, Fig. 6.

[3]) Loc. cit. S. 66, 68, 70, 73 u. Ann. d. Phys. [4] **2**, 649 (1900).

[4]) Loc. cit. S. 81, Fig. 272—277; Physik. Zeitschr. **10**, 558, Anm. 1 (1909).

[5]) Loc. cit. S. 39—41; Journ. d. Phys. **8**, 720, Fig. 6 u. 7 (1909).

[6]) Verunreinigungen reduzieren die Grösse der Individuen wie bei festen Kristallen (siehe S. 362 und 380), so dass Kristalltropfen (Schichttropfen) entstehen können, die aus sehr vielen Individuen bestehen (Flüssige Kristalle, Taf. 32, Fig. 1).

[7]) Dass Herr Nernst diese mit grosser Ausführlichkeit und wiederholt beschriebenen Erscheinungen, die gerade die Hauptsache meiner Untersuchungen ausmachen, nicht aufzufinden vermag, obschon ihm die gesamte Literatur (auch in Sonderabdrucken) zur Verfügung steht, ist mir unbegreiflich. Noch weniger ist zu verstehen, weshalb er die an seiner Auffassung gemachten Ausstellungen [O. L. Physik. Zeitschr. **8**, 45 (1906)] nicht beantwortete, sondern seine Auffassungen, ohne die Einwände auch nur zu erwähnen, als massgebend hinstellt in einem Lehrbuch für Anfänger, unter nahezu völliger Unterdrückung der Literaturnachweise, nach welcher sich diese über die Tatsachen unterrichten könnten.

[8]) Welcher blinde Glauben an dieses Dogma manche Chemiker beherrscht, zeigt z. B. ein populärer Aufsatz von Dr. Marc, Naturw. Wochenschr. **8**, 561 (1909):

Der Umstand, dass flüssige Kristalle bei konstanter Temperatur im Gleichgewicht sind mit ihren Lösungen, bzw. Schmelzen und Dämpfen, beweist, dass mindestens Löslichkeit, Schmelzpunkt und Dampftension nicht abhängig sein können von der Art der Zusammenlagerung der Moleküle, dass sie selbst da noch dieselben sind, wo die Moleküle, wie in der Nähe der Achse eines Kristalltropfens radial um einen Punkt gruppiert sind, d. h. bei denkbar grösster Störung der regelmässigen Kristallstruktur, des „Raumgitters". Hieraus folgt die Unhaltbarkeit der bisherigen, auf Avogadros Gesetz sich stützenden Theorien der Polymorphie und der Amorphie. Man kann die Existenz polymorpher Modifikationen, deren Löslichkeit, Schmelzpunkt und Dampftension verschieden ist, unmöglich erklären durch Zusammenlagerung derselben Moleküle zu verschiedenartigen Raumgittern[1]). Eine Art von Molekülen kann nur ein einziges Raumgitter bilden, wie ich es schon früher geschlossen hatte[2]) infolge Entdeckung der Umwandlungstemperatur[3]).

„Über den Molekularzustand der kristallisierten Materie", in welchem die Existenz flüssiger Kristalle mit Stillschweigen übergangen wird, während die auf Grund des Avogadroschen Gesetzes berechneten Molekulargewichte auch bei Flüssigkeiten als über jeden Zweifel erhaben hingestellt werden.

[1]) Merkwürdigerweise äussert sich G. Tammann noch neuerdings (Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 304 (1909): „Es liegt nun die Vermutung nahe, dass die Glieder derselben Gruppe (von Eismodifikationen) sich untereinander nicht bezüglich ihres Molekulargewichtes, sondern nur bezüglich der Punktsysteme (Raumgitter), in denen ihre untereinander gleichen Moleküle geordnet sind, unterscheiden. Er scheint also die Existenz flüssiger Kristalle immer noch nicht für möglich zu halten, oder die daraus folgende Konsequenz betr. der molekularen Verschiedenheit der Modifikationen nicht zu erkennen.

[2]) Molekularphysik **2**, 413 (1889).

[3]) Zeitschr. f. Kristallogr. **1**, 97 (1877). Bis dahin kannte man nur „Grenztemperaturen", wie nach der Theorie der Polymorphie selbstverständlich ist, da sich der molekularen Umlagerung, der Verschiebung der Moleküle zur Bildung eines andern Raumgitters der Widerstand der innern Reibung entgegenstellen musste (vgl. W. Gibbs, Thermodynamische Studien 1876, deutsch von W. Ostwald 1892, S. 43, Anm. 1), so dass Umwandlung im einen Sinn bei einer andern Grenztemperatur erfolgen musste, als im andern. Noch 1882 schrieb mir J. H. van 't Hoff, es sei ihm nicht gelungen (bei Schwefel), eine (für Vor- und Rückumwandlung gleiche) Umwandlungstemperatur in meinem Sinn zu konstatieren. Um so merkwürdiger erscheint, dass W. Nernst in der 4. Aufl. seines Lehrbuches, S. 620 mir nur das Verdienst zuschreibt, einige Beispiele zu van 't Hoffs Theorie gegeben zu haben, welche zehn Jahre später veröffentlicht wurde, und welche nur in Form der längst bekannten Kirchhoffschen Formel für den Schmelzpunkt dasselbe sagt, was schon von mir ausgesprochen war; dass ferner, als ich mich hierwegen verwahrte, in der 5. und 6. Aufl. mein Name überhaupt weggelassen wurde, so dass

Ebensowenig kann eine amorphe Modifikation von der kristallisierten des scheinbar gleichen Stoffs dadurch verschieden sein, dass dieselben Moleküle unregelmässig zusammengelagert sind, welche geordnet den Kristall bilden[1]). Es können auch nicht andere unter sich gleiche Moleküle sein, welche (wenigstens bei festem Zustand) ein anderes Raumgitter, eine polymorphe Modifikation bilden würden; ein amorpher Körper ist vielmehr aufzufassen als Gemisch von mindestens zwei verschiedenartigen Modifikationen, wie nach Widerlegung der Theorie der Polymorphie angenommen werden kann, da die Moleküle verschiedener Modifikationen notwendig als verschieden betrachtet werden müssen, obschon die Molekulargewichtsbestimmungen auf Grund des Avogadroschen Gesetzes (und seiner Anwendung auf den osmotischen Druck) im allgemeinen eine solche Verschiedenheit nicht erkennen lassen.

Durch solche Zusammensetzung aus verschiedenen Molekülen erklärt sich auch die von mir entdeckte Unfähigkeit der amorphen Körper, zu wachsen, denn ich fand, dass, wenn Kristalle fremde (nicht isomorphe) Stoffe aufnehmen[2]), deren Wachstumsfähigkeit (auch die

---

der Anfänger, der das Lehrbuch benutzt, eine ganz falsche Vorstellung über die Entdeckung der Umwandlungstemperatur erhält. Jedenfalls ist die Umwandlungstemperatur nicht durch die (auf chemische Prozesse übertragene) Thermodynamik entdeckt worden.

[1]) So: Kalischer, Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 702, 1882; G. T. Beilby, Beibl. **32**, 931, 1908a. Ch. Ed. Guillaume, Actes de la Soc. Helv. de sc. nat. Fribourg 1907, 205. Schon früher (a. a. O. S. 447) hatte ich obiges daraus geschlossen, dass meinen Untersuchungen zufolge (s. Flüssige Kristalle S. 136 und 217) amorphe Körper nicht wachsen können wie Kristalle, in Widerspruch zu der üblichen Auffassung. Schaum sagt mit Bezug hierauf (Habilitationsschrift Marburg 1904 S. 35): „Ganz unzutreffend aber ist es, wenn von den amorphen Körpern behauptet wird, dass sie in ihrer Lösung auch nicht unter den günstigsten Bedingungen weiter zu wachsen vermöchten. Es gibt keinen zureichenden Grund, welcher die Bildung einer in bezug auf eine amorphe Substanz übersättigten Lösung entgegenstände; in einer solchen muss aber die amorphe Substanz unbedingt weiterwachsen, denn wenn man von einer in bezug auf eine Substanz übersättigten Lösung spricht, so heisst dies, dass der osmotische Druck der gelösten Substanz grösser ist als der Lösungsdruck des zu lösenden Körpers unter dem Lösungsmittel.“ (!)

[2]) Die Erkenntnis, dass es auch derartige Mischkristalle nicht isomorpher Stoffe (sogenannte „anormale“) Mischkristalle gibt, ist ebenfalls eine Frucht meiner Studien mittels des Kristallisationsmikroskops (s. Zeitschr. f. Krist. **8**, 438—449 (1883); **10**, 326—336 (1885); **12**, 379—389 (1887); Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 22—59 (1887); **8**, 548 (1891); Wied. Ann. **51**, 47 (1894); Flüssige Krystalle S. 152 ff. und 171 ff.; Scheinbar lebende Kristalle S. 40 und ff. usw.). Sénarmont war es allerdings schon vor mir gelungen, Kristalle

Wachstumsgeschwindigkeit) um so mehr beeinträchtigt wird, je mehr fremde Substanz aufgenommen wird, und zwar sehr bedeutend, so dass bei einigermassen grossem Gehalt das Wachstum überhaupt aufhört. Aus diesem Grunde kann es auch keine stetigen Übergänge von den Mischkristallen zu den amorphen Stoffen geben, letztere können nur durch Überkühlung von Schmelzen und Übersättigung von Lösungen erhalten werden.

Nun existieren stetige Übergänge zwischen amorph erstarrten (überkühlten) Schmelzen und flüssigen Schmelzen. Demnach müssen auch die letztern Gemische von mindestens zwei Arten von Molekülen, solchen der festen und der flüssigen Modifikation sein, d. h. die Moleküle der flüssigen Modifikation können nicht dieselben sein, wie die der festen[1]), ungeachtet Avogadros Gesetz.

Es erübrigt noch zu untersuchen: Können die Moleküle einer flüssigen Modifikation als identisch betrachtet werden mit denjenigen der gasförmigen, oder ist auch hier, wie schon die Analogie zwischen Schmelz- und Siedeerscheinungen nahelegt, Verschiedenheit anzunehmen?

In frühern Zeiten lag zur Annahme einer solchen keinerlei Grund

---

künstlich zu färben, doch betrachtete weder er selbst, noch andere diese Mischungen als homogen (Kundt suchte, den Dichroismus durch den Spannungszustand der eingeschlossenen amorphen Farbstoffmassen zu deuten, analog dem künstlichen Dichroismus bei gespanntem Kautschuk). Ebenso vermochte G. Tschermaks Auffindung von in der Natur vorkommenden Mischkristallen der sehr kompliziert zusammengesetzten Feldspate[2]) die Lehre vom Isomorphismus nicht zu erschüttern, da die Mischbarkeit nicht experimentell geprüft und die chemische Zusammensetzung immerhin als analog betrachtet werden konnte (S. Arzruni, Physik. Chemie d. Kristalle, Braunschweig, Vieweg & Sohn **1893**, S. 276). Weil sich auf die Lehre vom Isomorphismus eine Methode der Bestimmung des Molekulargewichts gründete, welche dem Avogadroschen Gesetz zu entsprechen schien, und weil meine Entdeckung der sogenannten anormalen Mischkristalle in Widerspruch war zu der Fundamentaldefinition des Kristallbegriffs, welche Homogenität verlangte (vgl. H. Kopp, Ber. d. d. chem. Ges. **17,** 1114 (1884) und O. Lehmann, ebenda S. 1733), wurden meine Arbeiten nicht beachtet. In Nernsts Lehrbuch 5. Aufl. S. 182 findet sich eine Darstellung, die Retgers das Verdienst zuschreibt, die Angelegenheit geklärt zu haben. Von meinen Arbeiten wird nur eine flüchtig erwähnt, obschon gerade diese den Anlass zu van't Hoffs Lehre von den „festen Lösungen" gegeben haben, wie heute ziemlich allgemein die anormalen Mischkristalle genannt werden, trotz des mangelnden Beweises für Diffusion in festen Kristallen.

[1]) Hierfür sprechen neben den Anomalien von Ausdehnungskoeffizient, spez. Wärme usw. auch meine Beobachtungen über die Farbe der Schmelzen in der Nähe des Erstarrungspunkts (s. Molekularphysik **1,** 688 (1888) und Zeitschr. f. Krist. **18,** 465 (1890).

[2]) Albit und Anorthit, Wien. Akad. **50,** (1) 567 (1864).

vor, der Stoff (d. h. die Natur der Moleküle) schien der gleiche in allen drei Aggregatzuständen. Einen mathematischen Beweis für diese Identitätstheorie speziell für die Kontinuität (gleiche Molekularbeschaffenheit) im flüssigen und gasförmigen Zustand suchte van der Waals[1]) zu geben. Es gelang ihm, wenn auch nicht genau, so doch mit einiger Annäherung die Zustandsänderungen des gasförmigen und der flüssigen Modifikation (des nach chemischer Auffassung gleichen Stoffs) durch dieselbe Formel darzustellen, d. h. das Boyle-Gay-Lussacsche Gasgesetz entsprechend zu modifizieren, wodurch natürlich auch der Ausdruck für das mit diesem verbundene Avogadrosche Gesetz ein anderer wird, nämlich der Druck:

$$p = \frac{8319 . \tau}{v - b} - \frac{a}{v^2} \text{ Dezimegadynen pro qm,}$$

wenn v das Volumen von 1 Kilogramm-Mol, τ die absolute Temperatur und a und b Konstanten bedeuten.

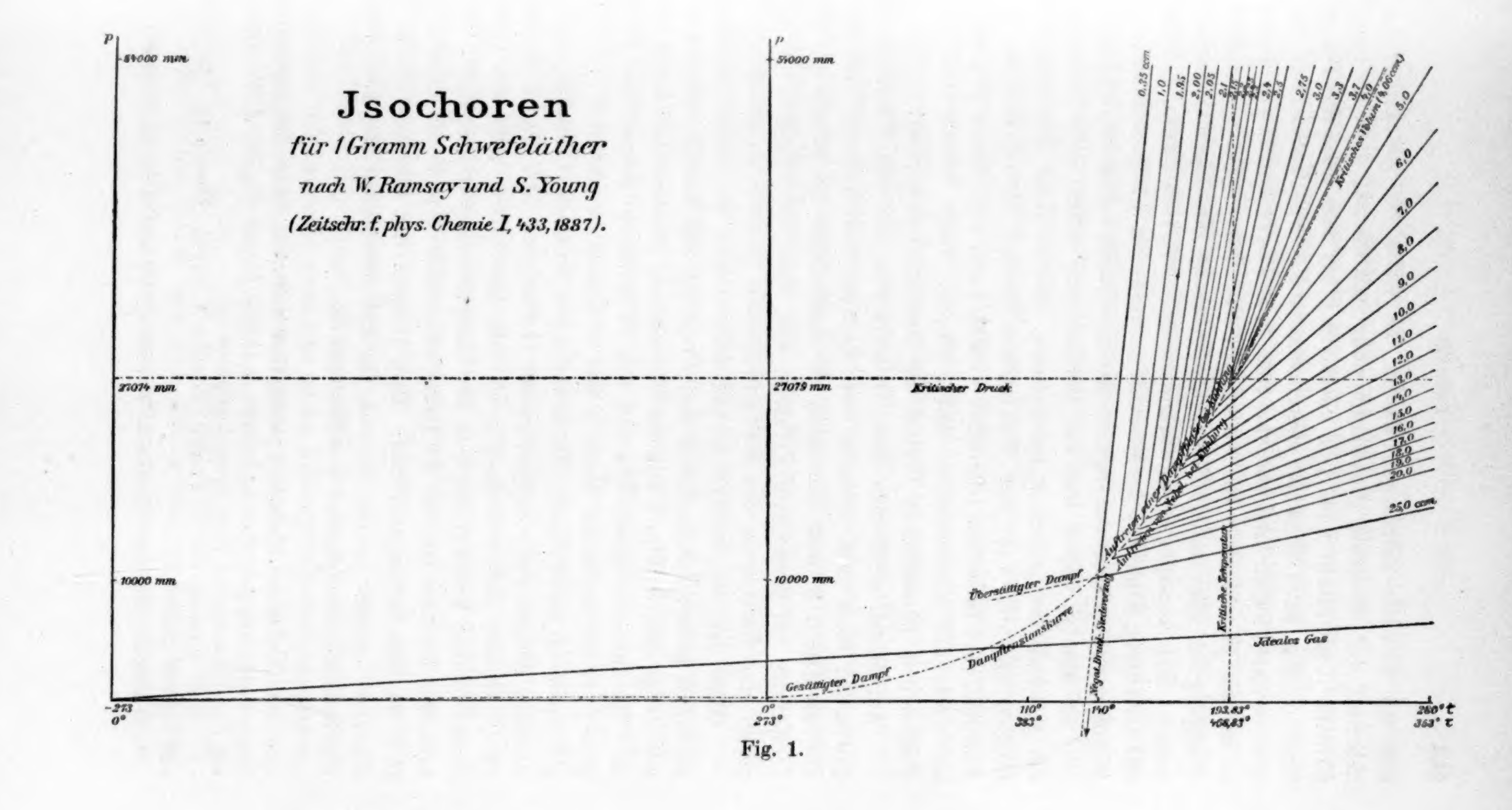
Darin sollte die Konstante b abhängig sein von dem Volumen der als inkompressibel gedachten Moleküle und a von deren Attraktionskraft, die sich mit der Entfernung vermindern sollte, wie durch Zufügung des Quotienten $\frac{a}{v^2}$ zum äussern Drucke zum Ausdruck kommt.

Durch passende Wahl von a und b, über deren wahre, durch Volumen und Attraktion der Moleküle bestimmte Werte man nichts weiss, kann man ziemliche Übereinstimmung der Formel mit dem Verlauf der tatsächlichen Druckkurven herbeiführen. Eine grosse Schwierigkeit bietet nun aber die Existenz der flüssigen Kristalle, d. h. die Erscheinung, dass in manchen Fällen bei abnehmender Temperatur (oder Änderung des Druckes) schliesslich ein plötzlicher Übergang in die flüssig-kristallinische Modifikation stattfindet, deren Molekulargewicht den Bestimmungen von R. Schenck nach dem schon erwähnten Gesetz von Eötvös zufolge mit dem der isotropen Flüssigkeit identisch befunden wurde.

E. Bose[2]) sucht demgegenüber die van der Waalssche Identitätstheorie zu retten durch die Annahme, der Übergang in die flüssig-kristallinische Modifikation sei bedingt durch die orientierenden Kräfte, auf welche ich die Gestaltungskraft der flüssigen Kristalle zurückgeführt hatte[3]), und die auch schon früher von Poisson, Bravais, Fr. Neumann, W. Voigt u. a. zur Erklärung des Wachstums und der Elasti-

[1]) Die Kontinuität des gasförmigen und des flüssigen Zustandes (Deutsch von Roth), Leipzig (1881), J. Ambr. Barth, S. IV. [2]) Physik. Zeitschr. **10**, 32 (1909).

[3]) Ann. d. Phys. [4] **12**, 319 (1903); Physik. Zeitschr. **7**, 722, 789 (1906).



Jsochoren
für 1 Gramm Schwefeläther
nach W. Ramsay und S. Young
(Zeitschr. f. phys. Chemie I, 433, 1887).
p
54000 mm
27074 mm
10000 mm
-273
0°
p
54000 mm
27079 mm
10000 mm
Kritischer Druck
0°
273°
110°
383°
140°
193,83°
466,83°
260° t
353° τ
Überstättigter Dampf
Gesättigter Dampf
Dampftensionskurve
Ideales Gas
Kritische Temperatur
0.25 ccm
1,0
1,95
2,00
2,05
2,1
2,4
2,5
2,75
3,0
3,3
3,7
4,0
5,0
6,0
7,0
8,0
9,0
10,0
11,0
12,0
13,0
14,0
15,0
16,0
17,0
18,0
19,0
20,0
25,0 ccm

Fig. 1.

zität der Kristalle beigezogen waren. Es sollte bei genügender Annäherung der Moleküle „Schwarmbildung" stattfinden, d. h. die orientierende Kraft macht nicht nur die Stellung, sondern auch die Bewegungsrichtung der Moleküle übereinstimmend. Nun beobachtete ich aber in vielen Fällen (und nach mir auch F. M. Jäger und L. Vorländer in andern Fällen), dass bei weiter sinkender Temperatur nochmaliger Übergang in eine andere flüssig-kristallinische Modifikation eintreten kann[1]). Hier versagt die Schwarmbildungstheorie vollkommen, es bleibt nur noch übrig, Änderung der Moleküle anzunehmen. Übrigens haben auch Molekulargewichtsbestimmungen in manchen Fällen eine solche ergeben[2]).

Ist nun in jedem Fall der Verflüssigung eines Gases Änderung der Molekularbeschaffenheit anzunehmen, und ist diese Annahme verträglich mit der van der Waalsschen Formel, soweit dieselbe als Ausdruck der Tatsachen betrachtet werden kann, d. h. lassen sich auch so Werte der Konstanten a und b finden, durch welche sich die Formel dem tatsächlichen Verlauf der Druckkurven anpasst?

Am besten stellt man diese Druckkurven, um eine Übersicht zu gewinnen, nach dem Vorgang von Ramsay und Young[3]) als Isochoren dar, d. h. man untersucht die Änderungen des Drucks mit der Temperatur bei konstantem Volumen, und zwar für 1 kg-Mol, um zugleich eine Darstellung des Avogadroschen Gesetzes zu erhalten.

Gälte das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz, so wären sämtliche Isochoren gerade Linien durch den Ursprung des Koordinatensystems, wie deren eine in Fig. 1 mit der Bezeichnung „Ideales Gas" dargestellt ist. Da für $v =$ konst. die van der Waalssche Formel die Form $p = \gamma . \tau - \delta$ annimmt), worin γ und δ Konstante bedeuten, so sind alle Isochoren gerade Linien, die, soweit labile Zustände (Übersättigungen, negative Drucke usw.) ausgeschlossen bleiben, wie die Fig. 1 speziell für 1 Gramm Schwefeläther, p in mm Quecksilber gemessen (nach Ramsay und Young) zeigt, in der Dampftensionskurve endigen. Die kritische Isochore tangiert die Dampftensionskurve in deren Endpunkt, d. h. in dem kritischen Punkt. Dem „Gesetz der übereinstimmenden Zustände" gemäss ist das Schema für alle Substanzen dasselbe, wenn die Masseinheiten passend gewählt werden.

---

[1]) O. Lehmann, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 750 (1906). Das gegenteilige Ergebnis von Frl. Ada Prins, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 713 (1909), beruht auf Unvollkommenheit ihrer Beobachtungsmethode.

[2]) W. Ramsay und L. Young, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 433 (1893) und **15**, 106 (1894) usw.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 237, 433 (1887) und **3**, 49, 63, 66 (1889).

Würde ein ideales Gas bei bestimmter Temperatur plötzlich derart sich verändern, dass jedes Molekül in zwei Moleküle zerfällt, so würde die Tangente des Neigungswinkels der Geraden von diesem Punkte an den doppelten Wert annehmen, d. h. an der betreffenden Stelle würde die Druckkurve einen Knick zeigen. Findet an Stelle des plötzlichen Zerfalls Dissociation innerhalb eines grössern Temperaturgebietes statt, so erscheinen die beiden verschieden geneigten Stücke der Geraden durch ein geschwungenes Stück verbunden.

Ähnlich werden im Falle molekularer Änderungen die Isochoren mehr oder weniger gekrümmt verlaufen müssen, wenn nicht das einfache Gasgesetz anwendbar ist, sondern die van der Waalssche Formel gebraucht werden muss.

Tatsächlich fanden nun Ramsay und Young einen nahezu streng geradlinigen Verlauf (Fig. 1), der molekulare Änderungen ausschliesst, soweit solche mit Änderung des Molekulargewichts verbunden sind, wenigstens sofern das Avogadrosche Gesetz als richtig betrachtet wird. Dieses Gesetz befindet sich somit in vollkommenem Widerspruch zu dem Ergebnis, zu welchem die Entdeckung der Existenz flüssiger Kristalle, sowie bereits früher die Entdeckung der Umwandlungstemperatur enantiotroper Modifikationen und der Mischkristalle nicht isomorpher Modifikationen geführt haben, vorausgesetzt, dass man absieht von dem wenig wahrscheinlichen Fall molekularer Änderungen beim Übergang von Gas- in den Flüssigkeitszustand ohne Änderung des Molekulargewichts.

Zur Aufklärung des Widerspruchs wird man, wie bemerkt, zurückgehen müssen auf die Ableitung des Avogadroschen Satzes. Derselbe bezieht sich auf zwei Gase unter gleichem Druck bei gleicher Temperatur. Werden die Werte der in Betracht kommenden Grössen für beide Stoffe durch die Indices 1 und 2 unterschieden, so bedingt nach der ersten der beiden eingangs erwähnten Hypothesen die Gleichheit der Drucke, wenn m Molekulargewicht, c Molekulargeschwindigkeit und N die Anzahl der Moleküle pro cbm bedeuten $m_1 N_1 c_1^2 = m_2 N_2 c_2^2$, die zweite $m_1 c_1^2 = m_2 c_2^2$, woraus folgt $N_1 = N_2$, d. h. die gewöhnliche Form der Avogadroschen Regel.

Bei beiden Hypothesen ist wesentlich der Begriff der Masse eines Moleküles, welcher wohl ganz klar ist im Falle unveränderlicher starrer Moleküle, keineswegs aber bei Molekülen, die leicht zerfallen und sich zurückbilden können, was gerade das besondere Charakteristikum derjenigen Moleküle ist, die hier in Betracht kommen, der Flüssigkeits- und Gasmoleküle. Denkt man sich die Verbindung der Gasmoleküle zu Flüssigkeitsmolekülen als eine sehr lockere, so wird der Effekt kaum

ein anderer sein, als wenn man die getrennten Gasmoleküle lediglich mathematisch paarweise einander zuordnet und diese Paare „Flüssigkeitsmoleküle“ nennt. Solche Änderung der Bezeichnungsweise kann selbstverständlich keinen Einfluss auf den tatsächlichen Druck haben, der aber nach dem Avogadroschen Gesetz, da die Zahl der Moleküle pro cbm nun nur noch die Hälfte ist, auf den halben Wert zurückgehen müsste. Ist die Verbindung eine merkliche, so wird sich ein Druck ergeben müssen, der zwischen dem halben und dem vollen Druck liegt, d. h. für solche lockere chemische Verbindungen gelten die beiden Prämissen, aus welchen die Avogadrosche Regel abgeleitet wird, nicht, diese selbst verliert also ihre Gültigkeit.

Ganz dasselbe gilt für die durch van 't Hoffs Annahmen, bezüglich des osmotischen Druckes auf das Bereich der verdünnten Lösungen erweiterten Avogadroschen Regel. Auch Molekulargewichtsbestimmungen auf Grund von Gefrierpunktserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen (auf indirekter Messung des osmotischen Druckes beruhend, können aus gleicher Ursache zuverlässige Werte des Molekulargewichtes nicht ergeben, sobald es sich um lockere (sogenannte molekulare) Verbindungen handelt, wie es gemäss der Lehre von den flüssigen Kristallen, die sogenannten drei Aggregatzustände und die enantiotropen und monotropen (polymorphen) Modifikationen eines Körpers sein müssen. Gleiches gilt nach Analogie auch für die Regel von Eötvös (und für die verwandte Methode von Walden, welche nahe gleiche Zahlenwerte ergibt). Zu sagen: Weil diese Methoden zu einem andern Ergebnis führen, als die Existenz flüssiger Kristalle erwarten lässt, ist letztere zu bezweifeln, ist man keineswegs berechtigt[1]). Man muss vielmehr

[1]) Gewiss ist die Identitätshypothese einfacher und gewährt deshalb mehr Befriedigung, denn das Hauptziel der physikalischen Forschung ist Vorausberechnung der Erscheinungen, welche verlangt, die Naturgesetze durch einfache Formeln auszudrücken; widersprechende Tatsachen dürfen aber nicht einfach übergangen werden. Man hat allerdings mein Ergebnis der molekularen Verschiedenheit der Modifikationen eine Hypothese genannt, insofern die Existenz von Molekülen bisher noch nicht erwiesen sei, indes zu Unrecht. Es ist lediglich ein Gleichnis, nicht eine Hypothese, wenn man sagt, die Materie verhält sich so, „als ob“ sie aus Molekülen bestände und dieses Gleichnis muss notwendig benutzt werden, da anderweitige Beschreibung vieler Erscheinungen, z. B. der Identität der Lösung von Mischkristallen mit der Mischung der Lösungen der Komponenten oder der künstlichen Zwillingsbildung durch Druck gar nicht möglich ist. Wenn Nernst, loc. cit. S. 637 sagt: „Aufklärung kann offenbar nur von einer quantitativen Untersuchung erhofft werden; die Häufung rein qualitativer mikroskopischer Betrachtungen und die Veröffentlichung zahlreicher photographischer Aufnahmen scheinen, so anmutig die erhaltenen Bilder zuweilen ausgefallen sind, für eine Vertiefung unserer

umgekehrt sagen: die Existenz flüssiger Kristalle beweist, dass jene Methoden der Molekulargewichtsbestimmung auf lockere Verbindungen, die sich sehr leicht spalten und wieder zurückbilden, nicht anwendbar sind. Dies ergibt sich übrigens auch aus andern Gründen, speziell aus dem Verhalten unzweifelhafter Molekülverbindungen. Auch die chemische

Kenntnisse ziemlich wertlos", so scheint dies von Missmut darüber diktiert zu sein, dass eben gerade solche mikroskopischen Untersuchungen zur Entdeckung der flüssigen Kristalle (sowie schon früher zur Entdeckung der Umwandlungstemperatur, der anormalen Mischkristalle usw.) geführt haben und damit zu einer wesentlichen Vertiefung der Kenntnisse auf physikalisch-chemischem Gebiet, die durch rein quantitative auf verworrene Begriffe und Vorstellungen sich stützende Arbeiten niemals hätte erreicht werden können. Photographien sind Dokumente von grossem Wert für denjenigen, der sie zu lesen versteht, allerdings ohne jeden Nutzen für denjenigen, der nicht mikroskopisch sehen gelernt hat und auch (wie Nernst) heute noch nicht imstande ist, durch direkte Beobachtung mittels des Mikroskopes sich davon zu überzeugen, dass flüssige Kristalle klar und keineswegs trüb sind. Nernst sagt a. a. O.: „Von O. Lehmann und später von R. Schenck und andern wurde auf die Tatsache hin, dass die trübe Schmelze, zwischen gekreuzte Nicols gebracht, das Gesichtsfeld stark aufhellt, letztere als „flüssiger Kristall" angesprochen. Es wird in den Publikationen dieser Autoren kein Unterschied zwischen der wahrscheinlich völlig verschiedenartigen Erscheinung der Plastizität gewisser Kristalle und dem erwähnten Phänomen der Trübung und Aufhellung gemacht, so dass zurzeit auf diesem Gebiete eine offenbare Verwirrung herrscht, die der Aufklärung dringend bedürftig erscheint". Jeder Sachverständige auf dem Gebiet der Kristalloptik, der meine Abhandlungen gelesen hat, wird erstaunt sein über solche Kritik, die nur erkennen lässt, dass Herrn Nernst selbst Elementares auf diesem Gebiet (die Kristallsystembestimmungen durch Feststellung der Auslöschungsrichtungen, des Dichroismus, der Form der Kristallindividuen usw., vgl. Physik. Zeitschr. **8**, 45 [1906]) nicht geläufig zu sein scheint; er wird noch mehr erstaunt sein darüber, dass Herr Nernst die Auffindung des Begriffes der flüssigen Kristalle auf meine Abhandlung [Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 462 (1889)] über die Beobachtungen des Herrn Reinitzer zurückführt, in welcher ich lediglich die Vermutung äussere, es möchten hier ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie ich sie schon früher bei Jodsilber beobachtet hatte, während diejenige Abhandlung, in welcher zuerst die Beweise gegeben sind, dass wirklich flüssige Kristalle existieren, nämlich bei Ammoniumoleat [Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 91 (1895)], völlig übergangen wird, ebenso wie die Existenz meines Buches über: Flüssige Kristalle, und der zahlreichen spätern eingehenden Untersuchungen (vgl. das Literaturverzeichnis am Schluss von Frick (Physik. Technik, 7. Aufl., Bd. II [2]). Herr D. Vorländer schreibt in den Abh. d. K. Leop. Carol. deutschen Akademie d. Nat. Nova acta **90**, 112 (1909): „Diese Kritik zeigt, dass Nernst nicht nur bezüglich der flüssigen Kristalle, sondern auch über elementare Erscheinungen fester Kristalle in Unkenntnis ist. Ich hoffe sehr, dass Nernst in der nächsten Auflage seines Lehrbuches das Kapitel über die flüssigen Kristalle unter Mitwirkung eines Chemikers oder eines Mineralogen abfasst; von einem „Lehrbuch" darf man erwarten, dass darin das vorhandene experimentelle Material schlicht und sachlich dargelegt wird." Bezüglich meiner

Analyse lässt uns bei solchen lockern Verbindungen im Stich, weil sie sich fortwährend, schon bei Änderung der Temperatur allein verändern, wie wenn überhaupt keine chemische Bindung vorhanden wäre.

Die Molekulargewichtsbestimmungen sind übrigens nicht das einzige Gebiet der physikalischen Chemie, auf welchem die flüssigen Kristalle mit den herkömmlichen, teilweise uralten und anscheinend völlig zuverlässigen Vorstellungen in Kollision kommen.

So macht z. B. J. D. van der Waals darauf aufmerksam, dass keine bisherige Theorie die Existenz absolut nicht flüchtiger und nicht löslicher Stoffe annimmt. Sind aber die sogenannten drei Aggregatzustände eines Stoffes molekular verschieden, und kann ein Stoff mehrere feste Modifikationen besitzen (z. B. Ammoniumnitrat fünf), ja sogar mehrere flüssige (z. B. Cholesterylcaprinat drei) und gasförmige (z. B. Schwefel zwei), so erscheint es mindestens nicht ausgeschlossen, eine Art dieser Modifikationen, z. B. die gasförmige, könne völlig fehlen. Jedenfalls wissen wir über die dampfförmigen Modifikationen von Glas, Cellulose, Diamant und vieler anderer Stoffe nichts[1]. Eine Reihe von Deduktionen der physikalischen Chemie geht dagegen aus von dem Axiom, jede Substanz besitze eine Dampftension. Beispielsweise soll der osmotische Druck gleich der Tension der gasförmigen Modifikation der Substanz bei gleicher Dichte sein; die Zahl der Phasen eines einzelnen Stoffes soll drei betragen usw. Oberhalb einer im allgemeinen nicht besonders hochliegenden „kritischen Temperatur" sollen sich alle Stoffe im Gaszustand befinden, z. B. die Mineralien oder das Eisen im Kern der Erde, dessen Temperatur zu mindestens 4000° angenommen werden muss. Durch Gase können sich nun aber keine transversalen Wellen fortpflanzen, weil Gase keine Verschiebungselastizität besitzen. Tatsächlich pflanzen sich aber transversale Erdbebenwellen durch den Kern der Erde fort[2], so dass min-

---

Untersuchungen könnte eher die Beiziehung eines „Physikers", der Kristalloptik versteht, als Berater empfohlen werden. Die Verbreitung solcher unrichtiger Behauptungen über „Wertlosigkeit" mikroskopischer Untersuchungen durch ein hervorragendes Lehrbuch ist um so mehr zu bedauern, als der (richtige) Gebrauch des Kristallisationsmikroskops geeignet wäre, manche Arbeiten des Chemikers, insbesondere die Prüfungen auf Reinheit und Identität, sowie die Auffindung neuer Modifikationen ausserordentlich zu erleichtern (siehe O. Lehmann, Kristallanalyse, Leipzig 1891).

[1]) Seit langem habe ich die Absicht, durch mikroskopische Bestimmung der Dampftension (s. O. L., Molekularphysik **2**, 203 [1889]), sowie mikroskopische Beobachtung der Destillations- und Sublimationsvorgänge bei zahlreichen Körpern hierüber Aufschluss zu erhalten, doch fehlte mir bisher ein geeignetes Laboratorium und die Zeit. [2]) Siehe A. Brill, Beibl. **33**, 1029 (1909).

destens angenommen werden müsste, sehr hoch komprimierte Gase hätten ebenfalls Verschiebungselastizität wie feste Körper, wobei man dann unbedenklich diese Gase auch als kristallisiert, somit die Existenz gasförmiger Kristalle annehmen könnte. Indes wird man besser tun, auf das Axiom, dass alle Mineralien sogar unter hohem Druck gasförmige Modifikationen bilden sollen, zu verzichten.

Ist ein Dampf eine Mischung von Gas- und Flüssigkeitsmolekülen, so wäre der von ihm ausgeübte Druck die Summe der von beiden Molekülarten ausgeübten Stosswirkungen, d. h. die Summe der beiden Partialdrucke, wenn man den Flüssigkeitsmolekülen ebenfalls einen Partialdruck im Sinne von Daltons Gesetz zuschreiben könnte. Genauer wäre nach van der Waals[1]):

$$p = \frac{8319 \,.\, \tau}{V - (b_1(1-x)^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_2x^2)} - \frac{a_1(1-x)^2 + 2a_{12}x(1-x) + a_2x^2}{V^2}$$

Dezimegadynen pro qm, wenn V das Volumen von 1 kg-Mol in cbm, τ die absolute Temperatur, x die Menge der einen, $(1-x)$ die der andern Art von Molekülen pro kg-Mol a_1, a_2 und a_{12} und b_1, b_2, b_{12} Konstanten entsprechend den Konstanten a und b der van der Waalsschen Gleichung für einfache Stoffe. Der wirklichen Anwendung der Formel steht, wie bemerkt, die Ungültigkeit des Avogadroschen Gesetzes entgegen, welche unmöglich macht, bestimmte Werte für x einzusetzen. Wären die a und b wirklich konstant, so würde sich für konstantes V nur dann eine Gerade ergeben, wie es nach dem eingangs Gesagten die Isochoren tatsächlich sind, wenn auch x konstant wäre, d. h. wenn bei konstantem Volumen das Mengenverhältnis der Gas- und Flüssigkeitsmoleküle nicht von der Temperatur abhängen würde. Dies widerspricht dem „Gesetz der Reaktionsisochore" von van 't Hoff:

$$q = 2\tau^2 \cdot \frac{d \ln K}{d\tau},$$

worin q die latente Verdampfungswärme pro kg-Mol und K den sogenannten Gleichgewichtskoeffizienten, d. h. den Quotienten der aktiven Massen (der molekularen räumlichen Konzentrationen oder der Partialdrucke), der gasförmigen und der flüssigen Modifikation bedeutet. Diesem Gesetz zufolge müssten nämlich bei steigender Temperatur diejenigen Moleküle an Zahl zunehmen, deren Bildung von Wärmeabsorption begleitet ist, d. h. die Gasmoleküle.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 133 (1890).

Da die Konzentrationen den Partialdrucken p_1 (gasförmig) und p_2 (flüssig) proportional sind, ist, falls man der Einfachheit halber annimmt, aus jedem Flüssigkeitsmolekül entständen zwei Gasmoleküle:

$$K = \frac{p_1^2}{p_2}.$$

Tatsächlich ist nach der Kirchhoffschen Gleichung für die Abhängigkeit der Dampftension p vom Druck:

$$q = 2\tau^2 \frac{d \ln p}{dt}.$$

Also müsste sein: $\frac{p_1^2}{p_2} = p_1 + p_2$, falls man das einfache Daltonsche Gesetz $p = p_1 + p_2$ gelten lässt, somit $p_2 = 0{\cdot}61 \, . \, p_1$. Nimmt man an, für den Partialdruck der Gasmoleküle gelte das einfache Boyle-Gay-Lassacsche Gesetz:

$$p_1 = 8319 \, . \, \tau \, . \, c_1,$$

so ergibt sich demnach für den Partialdruck der Flüssigkeitsmoleküle $p_2 = 0{\cdot}61 \, . \, 8319 \, . \, \tau \, . \, c$, und falls man für letztern mit Rücksicht auf den grossen Raum, in welchem sie verteilt sind, d. h. unter der Annahme, dass bei den grossen Abständen ihre Anziehungskraft nicht mehr merklich ist, auch für sie das einfache Gasgesetz gelten lässt:

$$p_2 = 8319 \, . \, \tau \, . \, c_2,$$

also:

$$c_2 = 0{\cdot}61 \, . \, c_1.$$

Da vorausgesetzt wurde, es bildeten sich aus jedem Flüssigkeitsmolekül zwei Gasmoleküle, so dass das Molekulargewicht der erstern doppelt so gross anzunehmen wäre, so wäre das Gewicht der in 1 cbm enthaltenen flüssigen Modifikation $2 \times 0{\cdot}61 = 1{\cdot}22$ mal so gross als das der gasförmigen, und der Betrag der in 1 kg gesättigten Dampf gelösten Flüssigkeitsmenge $x = 0{\cdot}55$.

Die Zahl hat natürlich keine Bedeutung, da eben (neben verschiedenen Vernachlässigungen) das Avogadrosche Gesetz als gültig betrachtet wurde. Sowohl x, wie auch die Werte der a und b in der van der Waalsschen Formel müssen sich derart ändern, dass die Beziehung zwischen p und τ den Beobachtungen entsprechend eine annähernd lineare, d. h. die Isochore eine geradlinige wird.

Dass letzteres auch noch im flüssigen Zustand der Mischung zutrifft, muss durch die Abhängigkeit der Molekularattraktion der Moleküle von der Entfernung erklärt werden, welche in diesem Zustand sich im stabilen Gleichgewicht mit der Expansionskraft befindet. Nimmt man an, für letztere gelte nach wie vor der Satz der Proportionalität

von absoluter Temperatur und kinetischer Energie der Moleküle, d. h. sie ändere sich bei konstanter Temperatur nicht oder nur wenig mit dem Volumen, so ist ein stabiles Gleichgewicht nur möglich, wenn die Molekularattraktion mit der Entfernung zunimmt, entgegen der Annahme von van der Waals, der Abnahme voraussetzt. Tatsächlich vermag eine Flüssigkeit im allgemeinen negativen Druck auszuhalten, ja man definiert dieselbe geradezu als einen Körper, der Kohäsion besitzt. Dies ist nicht so zu verstehen, dass etwa beim allmählichen Übergang in den Gaszustand bei der kritischen Temperatur die Molekularattraktion plötzlich Null würde[1]), es ist nur nicht mehr möglich, einen Zug auf den Körper auszuüben, weil von hier an die Attraktion nicht mehr mit der Entfernung wächst, sondern abnimmt. Der Begriff des Zuges muss in diesem Falle allerdings noch näher definiert werden. Man kann die Flüssigkeit als eine Art Schwamm, bestehend aus sich anziehenden Flüssigkeitsmolekülen betrachten, in dessen Poren sich die Gasmoleküle bewegen. In dem angrenzenden Dampf befinden sich ebenfalls beide Molekülarten, doch verhalten sich hier die Flüssigkeitsmoleküle ähnlich wie Gasmoleküle, sie halten sich nicht gegenseitig fest. Um den Zug, den der Schwamm aushalten kann, zu prüfen, wird man sich eines für die Gasmoleküle durchlässigen Kolbens, an welchem die Flüssigkeitsmoleküle (ebenso wie an den Gefässwänden) anhaften, bedienen müssen. Praktisch kann man einen an der Spitze eines Trichters hängenden Tropfen betrachten. Der umgebende Dampf kompensiert die Expansivkraft, und so kann ein negativer Druck auftreten, verursacht durch die Schwere und kompensiert durch die Oberflächenspannung, die eine Äusserung der Attraktion ist. Steigt die Temperatur bis zum kritischen Wert, so findet auch Kompensation der Attraktionskraft der Flüssigkeitsmoleküle im Tropfen durch die an Zahl nunmehr gleichen Flüssigkeitsmoleküle im Dampfe statt, so dass alle Moleküle unbehindert durch die Grenzfläche hindurchdiffundieren können; diese und ihre Oberflächenspannung verschwinden; es ist kein negativer Druck mehr zu konstatieren. Auch mittels des halbdurchlässigen Kolbens wäre dies nicht mehr möglich; der Aggregatzustand ist nunmehr der gasförmige (vgl. gasförmige Kristalle S. 371).

Die Nebelbildung dicht unterhalb der kritischen Temperatur beweist, dass hier noch Tropfenbildung eintritt, somit Oberflächenspannung und Kohäsion besteht, d. h. dass negativer Druck auftreten kann,

[1]) Sie kommt tatsächlich in der Joule-Thomsonschen Expansionskälte zum Ausdruck.

der nur durch Zunahme der Molekularattraktion mit der Entfernung zu erklären ist.

Gibt man zu, in einer Flüssigkeit müsse ein derartiges Gleichgewicht zwischen Attraktions- und Expansivkraft bestehen, so entsteht eine Schwierigkeit, falls die Flüssigkeit (z. B. Wasser) von einer andern von geringerer Oberflächenspannung (z. B. Alkohol), mit welcher sie unbeschränkt mischbar ist, umschlossen ist. Der Binnendruck des Alkohols, welcher einer geringern Attraktionskraft entspricht, ist nicht imstande, der dem grössern Binnendruck des Wassers entsprechenden Expansivkraft des letztern das Gleichgewicht zu halten, falls nicht an der verwaschenen Grenze beider Flüssigkeiten eine Adsorptionskraft auftritt, die gleich der Differenz der beiden Binnendrucke ist. Die van 't Hoff-Nernstsche Theorie der Osmose und Diffusion nimmt aber eine solche Kraft nicht an, sie kann also nur dann Gültigkeit haben, wenn die Arbeit dieser Adsorptionskraft bei der Mischung der Flüssigkeiten gerade kompensiert wird durch die beiden Disgregationsarbeiten, d. h. die Arbeiten der Expansivkraft zur Trennung der Moleküle der beiden ursprünglichen Flüssigkeiten[1]). Im allgemeinen wird dies nicht zutreffen.

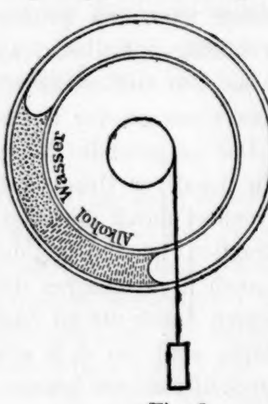


Fig. 2.

Denkt man sich z. B. in ein ringförmiges Kapillarrohr, welches mit einer Schnurtrommel, durch die ein Gewicht aufgezogen werden kann, gemäss Fig. 2 in Verbindung gebracht ist, eine halb aus Wasser, halb aus Alkohol bestehende Flüssigkeitssäule eingebracht, so wird das Wasser (abgesehen vom spez. Gew.) vermöge seiner grössern Oberflächenspannung stets das Bestreben haben, in die Höhe zu steigen und so das Rohr wie ein Tretrad in kontinuierliche Umdrehung versetzen, bis vollkommene Mischung der beiden Flüssigkeiten vollzogen ist. Die durch Hebung des Gewichtes gewonnene potentielle Energie stellt den Überschuss der Arbeit der Adsorptionskraft über die beiden Disgregationsarbeiten dar, welcher nicht zu vernachlässigen sein dürfte.

Nach einem bekannten Satze von W. Thomson soll die Dampftension und entsprechend die Lösungstension einer Flüssigkeit von der Krümmung der Oberfläche abhängig sein. Schon an anderer Stelle[2]) habe ich darauf hingewiesen, dass meinen Beobachtungen an flüssigen

[1]) Siehe O. Lehmann, Biolog. Zentralbl. **28**, 487 (1908).

[2]) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. **7**, 392 (1906).

Kristallen zufolge dies nicht zutreffen kann, dass vielmehr die Verdampfungs-, bzw. Lösungswärme von der Krümmung der Oberfläche abhängig sein muss, während Dampf- und Lösungstension davon unabhängig sind. Die Unmöglichkeit der Herstellung eines Perpetuum mobile, welche zu dem Thomsonschen Satz leitet, ergibt sich in gleicher Weise aus der veränderten Annahme. Der Thomsonschen Theorie zufolge müsste sich ein flüssiger Kristall beständig an Ecken und Kanten auflösen, er müsste eine kontinuierliche Strömung im Innern zeigen, also ein wirkliches Perpetuum mobile darstellen. Übrigens wären auch gewöhnliche Emulsionen nicht möglich, da fortgesetzt die kleinern Tröpfchen durch die grössern aufgezehrt werden müssten. Vom Standpunkt der Identitätstheorie ist allerdings die Thomsonsche Annahme leichter verständlich, während sich bei Annahme der Verschiedenheit von Gas- und Flüssigkeitsmolekülen gut verstehen lässt, dass durch Zerteilung des Stoffes in kleine Tröpfchen bereits ein Teil der Umwandlungsarbeit geleistet wird, die Verdampfungswärme also entsprechend kleiner sein muss.

Man könnte vermuten, die Umwandlung der Moleküle müsse sich, insbesondere in der Nähe der kritischen Temperatur, durch eine beträchtliche Änderung der Lichtbrechung (bei konstantem Volumen) kundgeben. Da indes das spezifische Brechungsvermögen, d. h. der Ausdruck $\frac{1}{d}\frac{n^2-1}{n^2-2}$, worin d die Dichte und n den Brechungsquotienten bedeuten, konstant bleibt (selbst bei Änderungen des Aggregatzustandes und der chemischen Struktur), so sind wesentliche Änderungen der Lichtbrechung nicht zu erwarten. Am meisten Aussicht für den Nachweis der molekularen Verschiedenheit dürften Versuche über die Grösse der innern Reibung bieten, die mikroskopisch ausgeführt werden könnten durch Auspressen der flüssigen Substanz aus einer äusserst feinen Kapillare in eine weitere Kapillare. Auch die mikroskopische Bestimmung der Oberflächenspannung wird sich in genügend weiten Grenzen und ohne zu grossen Zeitverbrauch zur Orientierung eignen[1]).

Die Erniedrigung der Dampftension, somit die Erhöhung der Siedetemperatur einer Flüssigkeit durch Zusatz eines fremden Stoffes muss nach der Hypothese der molekularen Verschiedenheit darauf beruhen, dass das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeits- und Gasmolekülen durch den fremden Zusatz gestört wird. Gleiches findet in der Tat auch in andern Fällen der Dissociation lockerer Verbindungen statt. Beispielsweise wird die Verflüssigungstemperatur des Glaubersalzes (auf

---

[1]) Vgl. Molekularphysik **1**, 287 (1888).

Abspaltung von Kristallwasser beruhend), welche ohne Gegenwart fremder Stoffe 33° beträgt, infolge Beifügung von Magnesiumsulfat in molekularem Verhältnis um etwa 7° erniedrigt[1]). Wäre die fremde Substanz eine „aktive Masse", so würde sich die Abhängigkeit der Depression von dem Molekulargewicht aus dem Massenwirkungsgesetz ergeben.

Eine Löslichkeitsänderung wird Zusatz einer fremden Substanz dann hervorrufen müssen, wenn sich nicht nur eine, sondern verschiedene Modifikationen in Lösung befinden, deren Gleichgewicht durch den Zusatz gestört wird. Aus gleichem Grunde muss eine Depression des Schmelzpunktes entsprechend dem Molekulargewicht des zugesetzten Stoffes eintreten, da dieser das Gleichgewicht zwischen den Molekülen der flüssigen und der darin gelösten festen Modifikationen stört. Im allgemeinen werden in jeder Lösung die flüssige und die feste Modifikation vorhanden sein, so dass eine Beziehung zwischen Schmelzpunktserniedrigung und Löslichkeitsänderung besteht. Ganz ebenso wie die Verdampfung von einer teilweisen Umwandlung der Moleküle begleitet ist, wird dies im allgemeinen auch von einer Lösung gelten. In dieser finden sich neben unveränderten Molekülen des gelösten Stoffes Spaltungsprodukte derselben. Bei der Ausscheidung findet Wiedervereinigung derselben zu ganzen Molekülen statt. Ein extremer Fall, welcher bei salzartigen Körpern auftritt, ist die elektrolytische Dissociation.

Wird die Trennung durch halbdurchlässige Kolben bewirkt, so erscheint die aufgewandte Kompressionsarbeit wie bei gemischten Gasen als Wärme, doch gesellen sich dazu noch die Arbeit der Attraktionskräfte und die Umwandlungswärme; im Fall der Kristallbildung auch Arbeit der orientierenden Kräfte der Moleküle. In der Lösung können sich nämlich die Kristallmoleküle nicht regelmässig ordnen, weil die Richtkraft durch die Moleküle des Lösungsmittels gestört wird. Ist ein Kristallisationskern vorhanden, so fällt an dessen Oberfläche auf der einen Seite die Störung fort; es wird sich somit ein Kristall bilden — es ist Sättigung in bezug auf diesen Kristallisationskern vorhanden[2]) —, wenn die Richtkraft die störenden Kräfte überwindet.

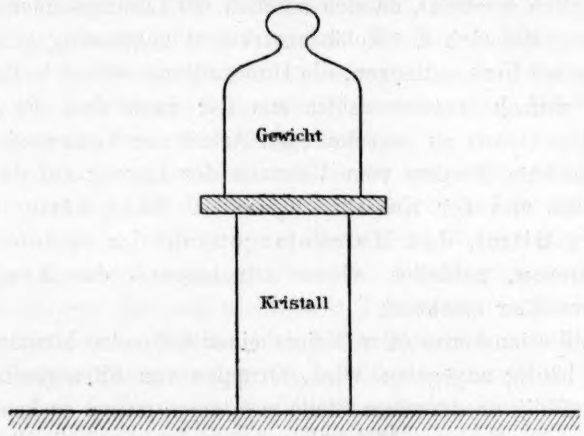
Fasst man die Sättigung auf als Gleichgewicht zwischen Lösungstension und osmotischem Druck, so ist zu beachten, dass erstere von

[1]) Siehe W. Nernst, Theoret. Chemie, 5. Aufl., S. 636.

[2]) Auf den Umstand, dass man nicht von Sättigung einer Lösung überhaupt sprechen darf, wie es früher geschah, sondern nur von Sättigung in bezug auf einen bestimmten Kristallisationskern, bin ich durch die Untersuchung der Aufzehrungserscheinungen aufmerksam geworden, wie in dem Buche: „Flüssige Kristalle", S. 159, näher ausgeführt ist.

den orientierenden Kräften beeinflusst wird. Sie kann aber nicht, wie z. B. Nernst[1]) angegeben hat, von der Richtung abhängen, da dies für den osmotischen Druck nicht der Fall ist, so dass ein Kristall niemals mit seiner Mutterlauge im Gleichgewicht sein könnte; solche Anisotropie besteht vielmehr nur für die Lösungswärmen[2]).

Die Resultante der orientierenden Kräfte erscheint als Kristallisationskraft[3]), welche messbare mechanische Arbeit zu leisten im-



Mit übersättigter Lösung getränkte Gallerte

Fig. 3.

stande ist, z. B. Hebung des eigenen Gewichtes des (auf poröser Unterlage wachsenden) Kristalls oder Hebung einer aufgelegten Last. Man kann sich diesen Vorgang entweder so deuten, dass die Moleküle beim Auskristallisieren ihre Bewegungsenergie an den Kristall übertragen,

---

[1]) Theoret. Chemie, 5. Aufl., S. 87.

[2]) Vgl. O. Lehmann, Ann. d. Phys. [4] **17,** 728 (1905); Physik. Zeitschr. **7,** 394 (1906). Der Fall ist analog dem der Dampftension an verschieden gekrümmten Flächen. In gleicher Weise, d. h. durch Verschiedenheit der Lösungs-, bzw. Schmelzwärme, muss erklärt werden, dass feine Partikelchen bei nicht ganz konstanter Temperatur von grössern allmählich aufgezehrt werden und einen niedrigern Schmelzpunkt zu haben scheinen als diese. Wenn sehr kleine Kristallfragmente nicht imstande sind, die Übersättigung einer Lösung desselben Stoffes aufzuheben [siehe W. Ostwald, Allgem. Chemie **2,** (3) **264** (1906)], so dürfte dies auf Absorptionswirkung der Stoffe, an welchen sie haften, zurückzuführen sein, nicht auf grössere Löslichkeit, ähnlich wie die Umwandlung von Ammoniumnitrat in kapillaren Schichten [O. Lehmann, Ann. d. Phys. [4] **18,** 802 (1905)] oder in Mischkristallen [O. Lehmann, Molekularphysik **1,** 788 (1888)] erschwert erscheint oder, die an den Glaswänden haftenden Moleküle von festem Paraazoxyanisol auch bei Überschreitung des Schmelzpunktes noch erhalten bleiben können [O. Lehmann, Wied. Ann. **41,** 528 (1890).

[3]) Siehe O. Lehmann, Flüssige Kristalle, S. 137 ff.

wobei ungeordnete Molekularbewegung in geordnete umgesetzt wird, oder so, dass sich die Moleküle in dem kapillaren Zwischenraum zwischen Kristall und Unterlage (Fig. 3) infolge der orientierenden Kräfte (Kräftepaare) in parallele Stellung drehen und, da sie in dieser Stellung in dem Zwischenraum nicht Platz haben, den Kristall in die Höhe drücken.

Von besonderem Interesse wäre die Messung der molekularen Kristallisationsarbeit, d. h. der Arbeit für 1 kg-Mol Kristallsubstanz, welche möglich erscheint, da sich nämlich die Lösungs- oder Kristallisationswärme, falls sich die Kohäsionsarbeiten gegenseitig kompensieren, und molekulare Umwandlungen, die Umwandlungswärme bedingen, nicht auftreten, einfach zusammensetzt aus der nach dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz zu berechnenden Arbeit zur Kompression des gasförmig gedachten Körpers vom Volumen der Lösung auf das Volumen des Kristalles und der Kristallisationsarbeit. Man hätte hier vielleicht ein Mittel, das Molekulargewicht im festen Zustande zu bestimmen, natürlich wieder nur insoweit das Avogadrosche Gesetz anwendbar erscheint.

Kristallisationskerne oder Keime einer Schmelze können natürlich nicht, wie häufig angegeben wird, Gruppen von Flüssigkeitsmolekülen sein, die zufällig an derselben Stelle zusammentreffen, es kann sich nur um Zusammentreffen von Molekülen der in Lösung befindlichen festen Modifikation handeln[1]), und zwar derjenigen Modifikation, die auskristallisiert. Da sich in höherer Temperatur zuerst die Modifikationen derjenigen Modifikationen bilden, die in niedriger Temperatur (bei Unterschreitung der Umwandlungstemperatur) labil werden, so ist selbstverständlich, dass sich beim Abkühlen diese zuerst ausscheiden müssen, wie ich bereits vor langer Zeit vorzugsweise durch Beobachtung über die Bildung monotroper Modifikationen (vgl. meine Molekularphysik I, 193 u. ff.) gefunden habe[2]).

Dass wirklich die verschiedenen festen Modifikationen in der Schmelze gelöst sind, schliesse ich vor allem daraus, dass sie daraus auskristallisieren, denn Kristallisation setzt Löslichkeit voraus. Der Prozentgehalt braucht nur gering zu sein, da sich das der Temperatur

[1]) Dass sich die Anomalien des Wassers in der Nähe des Gefrierpunktes durch die Anwesenheit von Eismolekülen erklären lassen, habe ich bereits in der Zeitschr. f. Kristallogr. **1**, 97 (1877) ausgeführt. Es ist nicht richtig, wie G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 304 (1909), angibt, diese Theorie rühre von W. C. Röntgen [Wied. Ann. **45**, 91 (1892)] her. Derselbe kannte lange vor Abfassung der fraglichen Arbeit meine Ansichten, da er zur Zeit meiner Untersuchungen ebenfalls im Kundtschen Laboratorium tätig war.

[2]) Nach W. Ostwald gilt gleiches auch für labile chemische Verbindungen.

entsprechende Mengenverhältnis in der Lösung während der Entziehung von Molekülen durch den wachsenden Kristall immer automatisch wiederherstellt. (Flüssige Kristalle, S. 200 u. ff.).

Solange der Körper noch flüssig ist, die Moleküle also wandern können, ist die automatische Aufrechterhaltung des Gleichgewichtes selbstverständlich. Dass sie auch dann noch, wenn auch langsamer, sich vollzieht, wenn sich bereits eine Elastizitätsgrenze einstellt, d. h. wenn der Körper amorph erstarrt, lässt erkennen, dass auch die Hin- und Herbewegung der Moleküle um mittlere Gleichgewichtslagen denselben Effekt hat, wie die fortschreitende Bewegung. Es handelt sich eben auch dann um fortgesetzte Zusammenstösse mit andern Molekülen, nicht um Schwingungen, wie man häufig liest.

Um Entglasung zu bewirken, muss man erst rasch kühlen, da die Bildung der festen Moleküle Zeit beansprucht, so dass der Sättigungspunkt nicht erreicht wird oder mindestens die Wachstumsgeschwindigkeit infolge der zunehmenden Reibung auf Null reduziert wird. Sodann muss man längere Zeit auf niedrigerer Temperatur erhalten, damit das Gleichgewicht durch Zunahme der festen Moleküle sich herstellt. Erwärmt man nun rasch, so dass die gebildeten zahlreichen festen Moleküle nicht Zeit finden, sich in flüssige umzuwandeln, dass also hochgradige Übersättigung eintritt, und erhält man dann längere Zeit die Temperatur unterhalb des Erstarrungspunktes konstant, so wachsen die infolge der starken Übersättigung gebildeten Kristallkeime auch bei der allmählich sich vermindernden Übersättigung rasch heran infolge der Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeit durch Verminderung der innern Reibung, es findet Entglasung[1]) statt.

Die Änderungen des Gleichgewichtszustandes zwischen den Molekülen der verschiedenen miteinander gemischten Modifikationen erklären jedenfalls die Anomalien der thermischen Ausdehnung und der spez. Wärme bei amorphen Körpern, und namentlich auch die mit Annäherung an den Erweichungspunkt ausserordentlich stark zunehmende elastische Nachwirkung. Die besondere Neigung der amorphen Körper, durch Druck oder Zug doppeltbrechend zu werden, erklärt sich vielleicht durch Parallelrichtung anisotroper Moleküle, wahrscheinlicher aber durch eine Deformation der Moleküle

[1]) Siehe O. Lehmann, Molekularphysik 1, 707 (1888); Flüssige Kristalle 1904, S. 223, ferner Zeitschr. f. Kristallogr. 21, 611 (1880), und G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Barth, Leipzig 1903, 148. Ein Hinweis auf meine Arbeiten findet sich hier nicht, allerdings ist Tammanns Auffassung, welche sich auf die Identitätstheorie gründet, eine andere.

selbst, die nach dem, was aus dem Verhalten flüssiger Kristalle zu schliessen ist, keineswegs starre Gebilde sein können[1]).

Können sich verschiedene Modifikationen desselben Stoffes im Gleichgewicht zu einem amorphen festen Körper zusammenlagern, so ist nicht einzusehen, weshalb sie nicht auch Mischkristalle bilden sollten[2]). Vielleicht beruht hierauf die Neigung mancher Stoffe, auch ohne störende fremde Zusätze Sphärokristalle zu bilden (Benzoin, Cholesterylacetat, Cholesterylpropionat usw.). Da bei der Umwandlung einer Modifikation in eine polymorphe sich Kristalle bilden, und Kristallisation Löslichkeit voraussetzt, wird man weiter schliessen müssen, dass Kristalle in der Nähe der Umwandlungstemperatur die neue Modifikation bereits beigemischt enthalten, wenn auch nur in geringem Masse. Hierauf dürfte die Farbenänderung mancher Kristalle, namentlich aber die Zunahme ihrer Plastizität in der Nähe des Schmelzpunktes[3]) zurückzuführen sein. Solche Kristalle verhalten sich wie feste Lösungen.

Die Umwandlungstemperatur wäre dann als Sättigungspunkt dieser Mischkristalle aufzufassen. Ebenso wie die Kristallisationskraft im Falle der Kristallisation aus Lösungen Übergang der gelösten Moleküle aus dem ungeordneten in den geordneten Zustand erfordert, entspricht die Umwandlungsschubkraft, wie ich sie bei Protocatechusäure, Chinondihydroparadicabonsäureester und Paraazophenetol beobachtete[4]), dem Übergang in das durch die Änderung der Beschaffenheit der Moleküle bedingte neue Raumgitter. Die Berührung mit einem Kristall der neuen Modifikation wirkt wie das Einbringen eines Kristallisationskernes, nämlich dadurch, dass auf der einen Seite das neue Raumgitter die in der nicht umgewandelten Masse gewissermassen gelösten[5]) Mole-

---

[1]) Siehe O. Lehmann, Physik. Zeitschr. **10**, 553 (1909), und Arch. de sc. phys. et nat. Genève **28**, 205 (1909).

[2]) Solche Mischungen entstehen vermutlich bei Kompression von Metallen, z. B. Messing, Zinn usw. Sie verursachen vielleicht die Festigkeitszunahme. Nach Frl. Ada Prins (Zeitschrift f. physik. Chemie **67**, 709 (1909) widerspricht diese Mischung zweier Modifikationen der Phasenlehre. Dann müsste man eben diese entsprechend ändern. [3]) Siehe z. B. L. Milch, N. Jahrb. f. Min. 1909, (1) 60.

[4]) Siehe O. Lehmann, Ann. d. Phys. [4] **21**, 381 (1906).

[5]) Von eigentlicher Lösung kann man nicht sprechen, da in festen Stoffen wahrscheinlich keine Diffusion stattfindet, wenigstens verwandter Moleküle. Ich kann mich deshalb der Bezeichnungsweise „Feste Lösungen" nach van 't Hoff nicht anschliessen, obschon ich bereits früher darauf hingewiesen habe, dass die Mischkristalle Lösungen zu vergleichen sind [vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. Krist. **8**, 433 (1883)], und meine Versuche jedenfalls auf van 't Hoffs Vorstellungsweise von Einfluss waren, da er sie drei Jahre vor Publikation der festen Lösungen besichtigt hat und darauf verweist (vgl. Füssige Kristalle, S. 155 und 171).

küle der neuen Modifikation zu richten und sich anzulagern bestrebt ist. Diese gelösten Moleküle werden durch die Richtkraft der vorwiegenden anders gearteten Moleküle gehindert, sich ohne solche Anregung zum Kristall zusammenzulagern.

Die Erniedrigung der Löslichkeit bei Mischkristallen (siehe a. a. O. S. 164) muss wohl auf Störung des Gleichgewichtes der Moleküle in der Lösung durch den fremden Zusatz zurückgeführt werden, in ähnlicher Weise wie Dampftensions- und Gefrierpunktserniedrigungen.

Dass auch der Dampfdruck von Mischkristallen erniedrigt erscheint[1]), würde durch Störung des Gleichgewichtes zwischen Kristall- und Dampfmolekülen im Kristall zu deuten sein.

Nachdem die Untersuchung der flüssigen Kristalle ergeben hat, dass sich die Moleküle ähnlich wie Systeme kreisender Elektronen[2]) verhalten, wird es die nächste Aufgabe sein, festzustellen, inwieweit sich auf Grund solcher Annahme, die mit der Theorie der Entladungen und der Radioaktivität zu harmonieren scheint, die Fundamentalgesetze der Elastizitätstheorie, der Kristalloptik (speziell bei flüssigen Kristallen) und des chemischen Gleichgewichtes (auch im Falle von Molekularverbindungen aus gleichartigen Bestandteilen), sowie alle übrigen Eigenschaften der Stoffe ableiten lassen. Eine grosse Schwierigkeit stellt sich hier insofern entgegen, als das Verhalten der Elektronen noch keineswegs geklärt ist. Weshalb bleibt eine elektrische Ladung auf einem Konduktor auch im Vakuum angehäuft, obschon sich die Elektronen abstossen und im Vakuum sowohl, wie im Metall frei bewegen können[3])? Weshalb bewegen sich z. B. bei Influenz beide Arten von Elektronen in gleicher Weise, obschon anscheinend die positiven immer an materielle Atome gebunden sind?

---

[1]) Zuerst wurde diese Erniedrigung von mir erschlossen aus einer Beobachtung von v. Hauer, siehe O. Lehmann, Molekularphysik **2**, 57 (1889). Diese Stelle veranlasste Herrn van 't Hoffs weitere Deduktionen, wie daraus folgt, dass er mich vor deren Erscheinen um Angabe des in meinem Buche fehlenden Zitates der Arbeiten v. Hauers ersuchte, welches er auch erwähnt.

[2]) Molekularphysik **2**, 393 (1889); Phys. Zeitschr. **10**, 553 (1909); Arch. sc. phys. nat. **28**, 205 (1909).

[3]) Siehe O. Lehmann, Verh. d. Karlsr. nat. Ver. **17**, 34 (1904); Boltzmann-Festschrift **1904**, 287, und G. Jäger, Wien. Akad. [2a] **118**, 730 (1909).

Karlsruhe, 8. November 1909.

Bücherschau.

Komprimierte und verflüssigte Gase. Industrielle Herstellung und Eigenschaften der im Handel vorkommenden verdichteten Gase von H. Teichmann (Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden. Bd. XIV). XII + 192 S. Halle a. d. Saale, W. Knapp 1908. Preis M. 6.80.

Durch seine Stellung innerhalb des Fabrikationsbetriebes, den er zu schildern unternommen hat, ist der Verfasser in der Lage, seiner Aufgabe in sachgemässer Weise gerecht zu werden, und als deutscher Techniker fasst er seine Aufgabe derart auf, dass er zunächst die wissenschaftliche Seite des Gegenstandes nebst den in Betracht kommenden Gesetzen und Zahlenbeziehungen darlegt. So haben wir nach einem theoretischen Teil, der die Grundbegriffe für Gase bringt, einen mechanischen, der gleichfalls zunächst die Theorie der Kompression an der Hand übersichtlicher Schaubilder darlegt und dann auf die technische Ausführung dieses Vorganges übergeht. Ein drittes Kapitel bringt ausgedehnte Tabellen über die in Betracht kommenden Eigenschaften der Gase usw., ein viertes Fabrikationsbeschreibungen. Diese beziehen sich auf Schwefeldioxyd, Ammoniak, Chlor, Kohlendioxyd, Stickoxydul, Wasserstoff, Sauerstoff. Die beiden Schlusskapitel behandeln einerseits die Behälter, anderseits die Gesetze und Verordnungen über den Verkehr mit verflüssigten und verdichteten Gasen.

Die Ausführung der Aufgabe leidet gelegentlich unter zu grosser Kürze. So ist beispielsweise beim Wasserstoff seine gegenwärtig wohl erheblichste Verwendung für Luftschiffe unerwähnt geblieben. Auch ist der Sauerstoff nicht durch Priestley, sondern durch Scheele entdeckt worden. Priestley kam, wenn auch unabhängig, doch erst mehrere Jahre später darauf. *W. O.*

Die Chemie und Biologie der pflanzlichen Sekrete von A. Tschirch. 95 S. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft 1908. Preis M. 2.80, geb. M. 3.60.

Der Verfasser berichtet hier in zusammenfassender Weise (den äussern Anlass hat ein Festvortrag in der schweizerischen chemischen Gesellschaft geboten) über seine durch zwei Dezennien fortgesetzten phytochemischen Forschungen, die sich insbesondere auf die Sekrete der Pflanzen beziehen, d. h. diejenigen Stoffe, die nach dem Ausscheiden nicht wieder regelmässig in den Stoffverkehr aufgenommen werden. Es handelt sich hauptsächlich um die Harze, deren biologische Funktion als die des Abschlusses gewaltsamer Verletzungen gegen Keime, Infektion usw. gekennzeichnet wird; es sind also auch Wundbalsame für die Pflanzen selbst.

In der charakteristischen Vereinigung verschiedener Arbeitsgebiete, hier der experimentellen Chemie mit der Botanik, die bei dem modernen Forscher wieder auftritt, nachdem sie vor einem Jahrhundert bestanden hatte und inzwischen vielfach verloren gegangen war, hat uns hier ein Forscher in lebenslänglicher Arbeit ein neues Gebiet der Wissenschaft eingefriedigt und zu regelmässiger Frucht gebracht. Einerseits durch die Aufklärung der chemischen Konstitution der Harze, die sich vorwiegend als Ester besonderer Alkohole erweisen, welche mit den Gerb-

stoffen eine sehr nahe Verwandtschaft haben. Anderseits durch die Aufklärung der eigentümlichen biologischen Vorgänge bei der Harzbildung. Diese erfolgen ausserhalb des Plasmas in einer eigenen Membran, die zwischen den Zellmembranen sich entwickelt, ihrerseits Zellulosecharakter hat und die Umwandlung mit Hilfe spezifischer Enzyme bewirkt, die sich an solchen Stellen ausbilden.

So sind wir dem Verfasser dankbar, dass er uns diesen bequemen und anregenden Überblick über lange und vielfältige Arbeiten liefert, in die der Chemiker spontan kaum je hineinschauen wird, da er sich, wie einleitend dargelegt wird, traditionell vor der „Harzschmiere" fürchtet, die aber der Lehrer bereits jetzt der Gesamtheit des Wissens einzuverleiben verpflichtet ist, das er in der Vorlesung dem Schüler überliefert. *W. O.*

Druckfehlerberichtigung

zu der Arbeit von Otto Scheuer: „Die Dichte des Chlorwasserstoffes und das Atomgewicht des Chlors", Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 575 (1909):

Seite	Stelle				
Seite 582	Zeile 5 von unten soll es heissen:	$-83{\cdot}7^0$.			
„ 595	letzte Zeile „ „ „	$K = L \cdot \frac{A_0^1}{760} \cdot (760 - H - h$.			
„ 603	Zeile 3 von „ „ „ „	$\varphi = 1 - \frac{eZ + e^2u}{10^4}$.			
„ 607	„ 1 „ oben „ „ „	$Cl = 35{\cdot}465$.			
„ „	ferner:			krit. Konst. Leduc	krit. Konst. Briner
	a. Der Molekularvolumina			$HCl = 36\,450$	36·453
				$Cl = 35\,442$	35·445
	b. Redukion der kritischen Daten			$HCl = 36{\cdot}451$	36·454
				$Cl = 35{\cdot}443$	36·446
			direkt		
	c. Der Grenzdichten		$HCl = 36{\cdot}457$	36·460	36·462
			$Cl = 35{\cdot}449$	35·452	35·454
„ 608	Mitte soll es heissen:	$Cl = 35{\cdot}465$		35·471.	
„ 611	Zeile 17 von oben „ „ „	$\pm 0{\cdot}00005$.			
				London	Genf
„ „	„ 27 „ „ „ „ „	(nur schreiben)		$\frac{1}{1532}$;	$\frac{1}{1640}$.
„ „	„ 32 „ „ „ „ „	${}_{HCl}A_0^1 = 0{\cdot}0079$.			
„ 615	„ 12 „ unten „ „ „	$Cl = 35{\cdot}466$.			

Am 17. Januar 1910 verschied im 70. Lebensjahre

FRIEDRICH KOHLRAUSCH.

Ihm verdanken wir das Lehrbuch der praktischen Physik und das Verfahren der Leitfähigkeitsmessung an Elektrolyten.

Das Atomvolumen allotroper Modifikationen bei sehr tiefen Temperaturen. I.

Von

Ernst Cohen und J. Olie jr.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 11. 09.)

Einleitung.

1. Als der eine von uns vor einigen Jahren in der Hauptversammlung der „Deutschen Bunsengesellschaft“ zu Dresden Bericht erstattete über „Untersuchungen über die allotropen Zustände des Silbers und des Goldes“[1]), erhob sich während der Diskussion über dieses Thema die Frage, ob die Atomvolumina der verschiedenen allotropen Formen eines bestimmten Elementes in der Richtung des absoluten Nullpunktes nach demselben Endwerte konvergieren.

Da die Beantwortung dieser Frage, die nur auf experimentellem Wege erhalten werden kann, wichtig ist für einige Punkte, das periodische System der Elemente betreffend, auf die wir später näher zurückkommen werden, entschlossen wir uns, diesem Problem näher zu treten. Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen befassen sich mit der genannten Frage.

1. Wahl der benutzten Stoffe.

2. Die ganz speziellen Anforderungen, die bei einer Untersuchung wie die vorliegende an die zu verwendenden Stoffe zu stellen waren, beschränken deren Wahl in hohem Masse.

In erster Linie lassen sich nur die Stoffe benutzen, die sich in genügender Reinheit herstellen lassen. So waren z. B. die allotropen Formen des Sauerstoffes von vornherein ausgeschlossen.

Obwohl die Ergebnisse unserer Untersuchungen über das gegenseitige Verhältnis zwischen dem weissen und dem metallischen Phosphor ergeben hatten[2]), dass diese dynamisch allotropen Modifikationen

[1]) Z. f. Elektroch. **12**, 589 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 1 (1910).

an sich geeignete Objekte hätten abgeben können, so haben wir dennoch von deren Verwendung Abstand nehmen zu müssen geglaubt, da es ganz aussergewöhnlich schwer sein dürfte, den weissen Phosphor während einer derartigen Untersuchung in völlig unverändertem Zustande zu handhaben. Als ganz speziell geeignet für unsere Zwecke sind die allotropen Formen des Kohlenstoffes, Diamant und Graphit, sowie die des Zinns, graues und weisses Zinn, zu nennen, da sich dieselben infolge der bekanntlich hier auftretenden Verzögerungen in der Umwandlungsgeschwindigkeit bis zu den tiefsten Temperaturen unverändert erhalten lassen.

Zunächst sei hier einiges über die verwendeten Stoffe mitgeteilt.

1. Diamant.

3. Durch die Liebenswürdigkeit der Herren Louis Tas und S. Lehmans in Amsterdam waren wir in der Lage, mit etwa 10 g eines sehr reinen Materiales zu arbeiten. Es sei uns gestattet, auch an dieser Stelle den genannten Herren unsern besten Dank dafür abzustatten. Die 314 Diamanten wurden in einem Lufttrockenschrank bei 120° bis zur Gewichtskonstanz erwärmt und kamen sodann ohne weiteres zur Verwendung.

2. Graphit.

4. Herr Kollege P. Lebeau in Paris war so freundlich, uns eine grössere Menge Graphit zur Verfügung zu stellen, die aus dem Nachlass von Henri Moissan stammte. Dieses Material war im elektrischen Bogen hergestellt worden und war nach Herrn Lebeaus Mitteilung ganz besonders rein. Eine nähere Untersuchung bestätigte dies aufs beste. Wir verbrannten im Sauerstoffstrom 2·3 g des feinzerriebenen Materiales; es hinterliess keinen wägbaren Rückstand. Da sich ferner herausstellte, dass der ungetrocknete Graphit 0·03% Feuchtigkeit enthielt, so trockneten wir unser Präparat bis zur Gewichtskonstanz bei 120 bis 130°.

5. Als unsere Versuche sich im Gange befanden, erschien eine Abhandlung von Le Chatelier und Wologdine[1]), die sich mit der Ermittlung des spez. Gew. von Graphitpräparaten verschiedener Herkunft befasste. Diese Forscher fanden, dass selbst bei vorangegangener Reinigung der betreffenden Präparate nach verschiedenen Methoden nicht ein endgültiges spez. Gew. bei bestimmter Temperatur erreicht wird, sondern dass dies erst der Fall ist, wenn man die vorbehandelten Präparate einem hohen Drucke aussetzt.

[1]) Compt. rend. **146**, 49 (1908).

„Après une première attaque à chaud par l'acide azotique fumant, la matière lavée et sechée est fondue avec de la potasse au creuset d'argent, la température rouge sombre est maintenue 30 minutes. Après refroidissement, le contenu du creuset est repris par l'eau, puis attaqué par l'acide chlorhydrique bouillant de densité 1·12. Finalement, le graphite est lavé, séché est calciné au rouge sombre. On s'est assuré que, par ce traitement, on obtenait l'élimination de la totalité de la silice, sans avoir besoin de recourir à l'acide fluorhydrique. Enfin, le graphite était comprimé à plusieurs reprises à 5000 kg par centimètre carré."

6. Die nachstehende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse, die in dieser Weise von Le Chatelier und Wologdine erhalten wurden.

Tabelle 1.

Temperatur 14 bis 18°.

État de purification	Acheson	Ceylan	Omenask	Fonte	Australie	Mugrau	Scharzbach	Commerce
Naturel, séché à 120°	1·62—2·05	2·25	2·06	2·246	2·66	2·44	2·36	2·375
„ chauffé au rouge sombre	„	2·25	2·18—2·19	2·22	2·66	„	2·32	2·37
Attaqué par acide azotique, séché	1·87	2·263	2·16	2·26	2·65	„	2·254	2·375
Attaqué par acide azotique, foisonné	„	2·23	„	1·10	„	„	„	„
Naturel, comprimé	2·194	2·25	„	„	„	„	„	„
„ recomprimé	2·219	2·25	2·32	„	„	„	„	„
Attaqué par acide azotique, comprimé	2·258—2·251	2·255—2·256	„	2·262	„	„	„	„
Purifié *KOH*, comprimé	2·255	2·255	2·255	„	2·255	2·256	2·255	2·264

7. Dass durch Anwendung hoher Drucke tatsächlich eine Änderung im spez. Gew. eintritt, und man schliesslich zu einem definitiven Endwert kommt, haben auch unsere Versuche ergeben[1]), wie die folgenden Zahlenwerte beweisen: Für unser Material, das ohne weiteres zur Bestimmung des spez. Gew. (bei 18·0°) gelangte, fanden wir:

1. Versuch 2·209.

2. Versuch 2·208.

Nachdem dasselbe im Vakuum bis zur Rotglut erhitzt worden war, fanden wir (bei 18·0°):

2·209.

[1]) Auf die Einzelheiten der Bestimmungen kommen wir weiter unten zurück.

Sodann wurde es in einer hydraulischen Presse einem Drucke von 5000 bis 10000 Kilogramm pro qcm unterworfen. Wir benutzten zu diesem Zwecke den kleinen Apparat, der in Fig. 1 abgebildet ist. Derselbe ist ganz aus bestem Stahl angefertigt. Der Stempel D wird mittels der hydraulischen Presse, deren Stempel auf F drückt, in die Höhlung gedrückt, die sich in dem Blocke B befindet. In diese ist zuvor eine gewisse Menge gepulverten Graphits gegeben worden. Will man die entstandenen Graphitpastille aus B entfernen, so wird C abgeschraubt, und der Zylinder mittels des Stempels D ausgestossen.

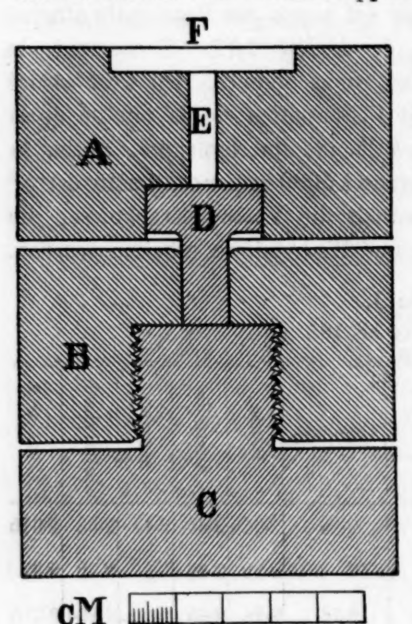


Fig. 1.

Das spez. Gew. (18·0°) ergab sich nun zu

2·215.

Nachdem wir das Präparat zum zweiten Male diesem, bzw. einem höheren Drucke unterworfen hatten, bestimmten wir das spez. Gew. aufs neue. Es wurde zu **2·217** gefunden und hatte sich somit praktisch nicht mehr geändert. Als Mittel nehmen wir:

$$d_{\frac{18\cdot0^0}{4\cdot0^0}} \ \mathbf{2{\cdot}216.}$$

3. Weisses Zinn.

8. Wir benutzten dasselbe Präparat, das seinerzeit bei den Untersuchungen von Ernst Cohen und E. Goldschmidt zur Verwendung gekommen war[1]).

4. Graues Zinn.

9. Das Metall entstammte einem grössern Blocke Bankazinn, das in hohem Masse von der Zinnpest befallen war, und das dem einen von uns bereits zu andern Zwecken gedient hatte[2]).

10. Um festzustellen, ob das feinpulverige, gesiebte Metall tatsächlich kein weisses Zinn mehr enthielt, verfuhren wir folgendermassen:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, **225** (1890).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, **625** (1908).

Wir füllten ein Dilatometer mit etwa 260 g des grauen Metalles, füllten mit alkoholischer Pinksalzlösung nach und notierten den Stand der Flüssigkeit, nachdem der Apparat während einiger Zeit in einem Thermostaten bei 18·0° gestanden hatte (152 mm). Sodann setzten wir den Apparat in ein Vakuumgefäss, das mit flüssigem Ammoniak gefüllt war. Das Ganze wurde über Nacht in einem Holzkasten, der mit Sägemehl gefüllt war, aufbewahrt. Nach 20 Stunden brachten wir das Dilatometer wieder in den Thermostaten (18·0°); der Stand der Flüssigkeit war unverändert geblieben (152 mm).

11. Zur nähern Kontrolle füllten wir das graue Metall in ein neues Dilatometer ein, setzten ihm jedoch etwas weisses Zinn zu, das wir aus grauem dargestellt hatten. Nachdem das Ganze wiederum in flüssiges Ammoniak getaucht war, stieg die Flüssigkeit innerhalb zwei Stunden um mehrere hundert Millimeter[1]).

12. Über die Reinheit dieses grauen Zinns sei hier folgendes bemerkt: da es sich aus Bankazinn gebildet hatte, enthielt es selbstverständlich alle die Verunreinigungen, die dieses Material aufweist[2]) (Spuren Eisen, Blei, Kupfer).

Ausserdem aber ist es stets infolge seiner feinern Verteilung oberflächlich etwas oxydiert. Ferner war auf einen geringen Gehalt an Feuchtigkeit Rücksicht zu nehmen. Zur Ermittlung des Sauerstoffgehaltes brachten wir eine grössere Menge des Metalles (etwa 17 g) in drei Porzellanschiffchen, die sich in einem 1·5 m langen Jenarohr befanden, das in einem Gasofen lag.

Zunächst wurde das anhängende Wasser mittels eines scharf getrockneten, reinen Stickstoffstromes entfernt. Wir benutzten dazu den Apparat, der von Ernst Cohen und Th. Strengers[3]) beschrieben wurde, der uns in den Stand setzte, eventuell im Gasstrome vorhandene geringe Spuren Sauerstoff sofort zu entdecken. Das Wasser wurde in gewogenen Röhrchen gesammelt, die Schwefelsäure enthielten. Wir fanden in zwei Versuchen 0·03 Prozent. Sodann erhitzten wir das Jenarohr stark und leiteten Wasserstoff, der mittels Lösungen von $NaOH$, $KMnO_4$ und $HgCl_2$ gereinigt war, über das Metall. Das gebildete Wasser wurde

[1]) Besser wäre es vielleicht gewesen, statt des weissen Zinns aus grauem ein solches zu benutzen, dass die Verwandlung weisses Zinn → graues Zinn noch nicht durchgemacht hatte. Die frühern Erfahrungen in dieser Richtung, welche ergaben, dass der Zusatz einer Pinksalzlösung die Umwandlung weisses Zinn → graues Zinn in hohem Masse beschleunigt, berechtigten uns zu der hier befolgten Versuchsanordnung.

[2]) Vgl. die Analysen Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 625 (1908).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 728 (1908).

wiederum in Schwefelsäure gesammelt. Wir fanden in zwei unabhängigen Versuchen 0·04 bzw. 0·03% Sauerstoff.

13. Im Zusammenhang mit der von Herrn Chem. Ing. H. Baucke in Amsterdam ausgeführten Analyse[1]) unseres Materials ergibt sich die Zusammensetzung desselben zu:

Eisen	0·016	%
Blei	0·026	„
Kupfer	0·009	„
Sauerstoff	0·04	„
Zinn	99·91	„

2. Die Methoden zur Bestimmung des spez. Gewichts.

14. Unsere Bestimmungen werden bei den Temperaturen 18·0, — 38, bzw. — 164° ausgeführt. Dementsprechend befolgten wir zwei verschiedene Verfahren.

A. Bestimmung des spez. Gewichts bei 18·0°.

15. Hier kam das Pyknometer zur Verwendung. Da wir fast ausschliesslich mit Toluol als Füllflüssigkeit arbeiteten, da z. B. der Graphit durch Wasser nicht benetzt wird, so legten wir auf guten Schluss der Schliffe besondern Wert. Es empfiehlt sich, den Hals (Schliff) des Pyknometers sehr lang zu machen.

Unser Apparat enthielt etwa 22 ccm. Derselbe war mit ausgekochtem Wasser geeicht worden. Die Wägungen fanden auf einer Wage statt, mittels welcher sich $^1/_{10}$ mg ablesen liessen. Sämtliche Wägungen wurden auf das Vakuum reduziert, während unsere Angaben sich stets auf die Dichte des Wassers bei 4·0° beziehen.

Nachdem die zu untersuchende Substanz und das Toluol eingefüllt waren, wurde das Pyknometer an die Luftpumpe angeschlossen. Nachdem die Flüssigkeit längere Zeit gesiedet hatte, wurde das Fläschchen angefüllt und in einen Thermostaten eingesetzt, der auf 18·0° gehalten wurde.

Wir benutzten einen Toluolregulator und rührten das Wasser im Thermostaten mittels eines Heissluftmotors.

Sämtliche Thermometer (in $^1/_{10}$° geteilt) waren mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg beglaubigten Instrument verglichen worden. Der Verschluss des Pyknometers trug eine feine Kapillare, die in ihrer Mitte eine eingeätzte Marke hatte. Die obere Seite des Glasrohrs war matt geschliffen; dadurch war es möglich, in scharfer Weise zu beobachten, ob noch Flüssigkeit aus der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 63, 625 (1908).

Kapillare austrat. War dies nicht mehr der Fall (meistens nach etwa 10 Minuten), so beobachteten wir, ob während 5 Minuten keine weitere Änderung eintrat, und entfernten dann das Toluol mittels einer fein ausgezogenen Pipette. Das Pyknometer wurde sodann nach sorgfältigem Abtrocknen gewogen. Es wurden stets Doppelbestimmungen ausgeführt.

16. Beispielsweise sei hier eine Bestimmung vollständig wiedergegeben. Wir können uns dann weiterhin kurz fassen.

Vorausgeschickt sei noch, dass in zahlreichen Versuchen für das spez. Gewicht des benutzten Toluols $d_{\frac{18 \cdot 0^0}{4 \cdot 0^0}}$ **0·8666** gefunden wurde.

Gewicht Pyknometer + Graphit	33·7564 g
„ „	25·3140 g
Gewicht Graphit	8·4424 g

Gewicht Pyknometer + Toluol + Graphit	51·1116 g
„ „ + „	33·7564 g
Gewicht Toluol	17·3552 g

Gewicht Pyknometer + Toluol	45·9656 g
„ „	25·3140 g
Gewicht Toluol	20·6516 g

Hieraus ergibt sich für die Dichte des Graphits: $d_{\frac{18 \cdot 0^0}{4 \cdot 0^0}}$ **2·217**.

Ein zweiter Versuch ergab: $d_{\frac{18 \cdot 0^0}{4 \cdot 0^0}}$ **2·215**.

17. Die nachstehende Tabelle 2 enthält die Resultate unserer bei 18·0° ausgeführten Bestimmungen.

Tabelle 2 [1]).

Temperatur 18°.

Substanz		Gewicht des verdrängten Toluols	Gewicht des verdrängten Wassers	$d_{\frac{18 \cdot 0^0}{4 \cdot 0^0}}$	Bemerkungen
Name	Gewicht				
Diamant	9·9790*	—	2·8296*	3·514	—
Graphit	8·4424*	3·2964*	—	2·217	—
Graphit	8·5504*	3·3412*	—	2·215	—
Weisses Zinn	16·8488	—	2·3082	7·281	Aus grauem Zinn dargestellt
Weisses Zinn	23·7052*	—	3·2458*	7·285	Aus geschmolzenem Zinn
Graues Zinn	33·4100*	—	5·7953*	5·751	Gesiebtes Material
Graues Zinn	29·9170	—	5·1789	5·763	Gröberes Material

[1]) Die mit * vermerkten Werte wurden zu den spätern Berechnungen (bei tiefern Temperaturen) benutzt.

B. Bestimmung des spez. Gewichtes bei tiefern Temperaturen.

1. Allgemeines.

18. Da ein Verfahren zur genauen Bestimmung spez. Gewichte fester Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen unseres Wissens bisher nicht ausgearbeitet wurde[1]), hatten wir zunächst ein solches zu beschaffen. Die von uns verwendete Methode ist als eine Kombination des Dilatometers mit dem Gewichtsthermometer zu betrachten.

Indessen stellte sich bei unsern Bemühungen in dieser Richtung bald heraus, dass vorläufig ein sehr zwingender Grund vorliegt, der das zu untersuchende Temperaturgebiet bis etwa -164^0 eingeschränkt. Ein Vorversuch ergab nämlich, dass die einzige Füllflüssigkeit, die bei derartig tiefen Temperaturen zur Verwendung gelangen kann (sogenanntes Pentan für Thermometer[2]]) bei etwa -194 (flüssige Luft) so zähe ist, dass von ihrer Verwendung bei dieser Temperatur Abstand genommen werden musste. Da unter diesen Verhältnissen eine starke, bleibende Blasenbildung in der Flüssigkeit eintritt, dürfte die Verwendung dieses Materiales in Thermometern bei sehr tiefen Temperaturen bedenklich sein. Die tiefste Temperatur, bei der wir aus diesem Grunde zu arbeiten imstande waren, ist die des flüssigen Methans (-164^0).

2. Experimentelles.

Die benutzte Apparatur zerfällt in zwei Teile:

a. Das Dilatometer.
b. Der Kryostat.

a. Das Dilatometer.

19. Dieser Apparat (Fig. 2) wurde ganz aus Glas hergestellt, und zwar aus Jenaglas 16^{III}, da Kamerlingh Onnes und Clay den Ausdehnungskoeffizienten dieser Glassorte zwischen $+16$ und -182^0 ermittelt hatten[3]). Sie geben für die lineare Ausdehnung zwischen den betreffenden Temperaturen folgende Formel:

---

[1]) Die von Dewar ausgeführten Bestimmungen [Chem. News **85**, 289 (1902)], sind nur annähernde und mehr orientierender Natur.

[2]) Kommt dieses Präparat mit Quecksilber in Berührung, so bildet sich eine schwarze Substanz, die bei den Versuchen sehr hinderlich ist. Wir schüttelten unser Pentan deshalb längere Zeit (während mehrerer Tage) mit reinem Quecksilber und filtrierten die Flüssigkeit.

[3]) Communications from the Physical Laboratory at the University of Leiden. No. 95. Auch: Verslagen der Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam, **15**, (2) 151 (1906). Vgl. auch Kamerlingh Onnes und Heuse. Communications No. 85.

$$l_t = lo\left[1+\left\{a^1\frac{t}{100}+b^1\left(\frac{t}{100}\right)^2+c^1\left(\frac{t}{100}\right)^3\right\}10^{-6}\right].$$

Hierin ist:

$$a^1 = 789{\cdot}4; \qquad b^1 = 39{\cdot}5; \qquad c^1 = -28{\cdot}8.$$

A ist ein Gefäss von etwa 20 ccm Inhalt; die Kapillare BB_1B_2 hat ein Lumen von etwa 0·7 mm. Das Gefäss C fasst ca. 6 ccm, E 10 ccm. Letzteres lässt sich bei S mittels eines Schliffes auf die unterliegende Kapillare aufsetzen, die dasselbe Lumen wie BB hat.

20. Der Gang eines Versuches ist nun folgender: Zunächst stellt man sich A her und gibt, nachdem das Gefäss gereinigt, getrocknet und gewogen ist, die zu untersuchende feste Substanz hinein. Sodann wird BB_1 angeschmolzen und das Gewicht des Apparates ermittelt. Man ätzt unmittelbar bei der Stelle, bei welcher später die Kapillare aus der Kühlflüssigkeit (z. B. flüssiges Methan) herausragen wird, eine Marke auf und füllt A mit Pentan so weit an, dass diese Flüssigkeit gerade bis zur Marke ansteigt, wenn das Ganze in einem Thermostaten auf 18·0° erwärmt wird.

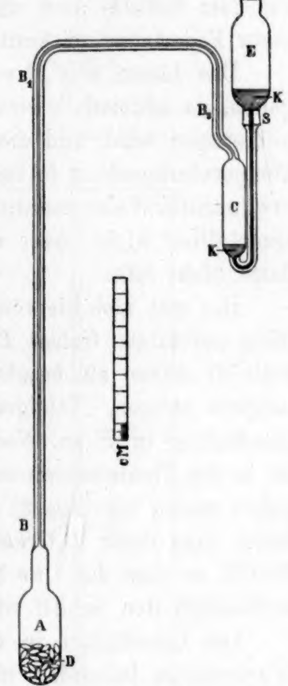


Fig. 2.

Sodann wird der Apparat aufs neue gewogen. Man bringt A in eine Kältemischung und schmilzt nunmehr bei B_1 den übrigen Teil des Apparates an. Mit E verbindet man einen (nicht gefetteten) Dreiweghahn, der uns in den Stand setzt, das Ganze auszupumpen und durch Drehen des Hahnes Pentan einströmen zu lassen. Diese Manipulationen werden mehrere Male wiederholt. Ist der Apparat in dieser Weise bis etwa zur halben Höhe von E mit Pentan gefüllt, so setzt man auf E einen Trichter, durch den man reinstes, doppelt destilliertes Quecksilber eingiesst. Durch nochmaliges Auspumpen gelingt es, das überschüssige Pentan zu entfernen, so dass das Quecksilber schliesslich in den untern Teil von C eindringt, und KS damit angefüllt bleibt.

Man setzt ABB_1 in den Kryostaten, während B_2CSE sich in einem Thermostaten, U in Fig. 3 befindet, der genau auf 18·0° gehalten wird.

Hierbei steigt das Quecksilber in C; man giesst bei E stets

Quecksilber nach, so dass, wenn A die Temperatur des Kryostaten angenommen hat, das Quecksilber in E einige cm über dem Schliffe steht. Nachdem nun die Temperatur des Kryostaten während etwa einer Stunde konstant geblieben und mittels eines Widerstandsthermometers genau ermittelt worden ist, entfernt man E. Das sich in diesem Gefäss befindliche überschüssige Quecksilber wird in einem Becherglase (V in Fig. 3) gesammelt, das im Thermostaten den Teil B_1CSE umgibt. Auch das dem Schliffe noch anhängende Quecksilber wird sorgfältigst mittels einer Federfahne entfernt.

Das Lösen von E von dem Schliffe soll sehr vorsichtig vor sich gehen, da andernfalls eine geringe Menge Quecksilber aus der Kapillare mitgerissen wird, und dies zu Fehlern Anlass geben würde. Dass die Temperaturkonstanz faktisch eingetreten ist, lässt sich nunmehr in sehr erwünschter Weise dadurch kontrollieren, dass auch beim längern Warten Quecksilber nicht mehr aus der Kapillare austritt, bzw. dass dasselbe darin nicht fällt.

Hat man sich hiervon überzeugt, so bringt man das inzwischen sorgfältig gereinigte Gefäss E wieder an seine frühere Stelle und lässt in sogleich näher zu beschreibender Weise die Temperatur von ABB_1 langsam steigen. Infolgedessen sammelt sich das bei S ausfliessende Quecksilber in E an. Nach einiger Zeit bringt man den ganzen Apparat in den Thermostaten von 18·0° (der somit entsprechende Dimensionen haben muss, vgl. Fig. 3) und belässt ihn darin längere Zeit. Sodann bringt man unter B_1CSE ein Becherglas, entfernt E vorsichtig von dem Schliff, so dass das Quecksilber in das Becherglas fliesst, und streicht schliesslich den Schliff wiederum ab mittels einer Federfahne.

Das Quecksilber in dem Becherglase wurde mehrmals mit einem Wasserstrom behandelt und unter Wasser in ein Wägefläschchen gegeben [1]). Sodann wurde es mit Alkohol gewaschen und nach dem Entfernen des überschüssigen Alkohols unter schwachem Erwärmen in einem durch Baumwolle filtrierten Luftstrom [2]) bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Schliesslich wurde es gewogen.

Auf die Berechnung der Versuche kommen wir unten zurück.

b. Der Kryostat.

21. Bei den Versuchen bei — 38° benutzten wir flüssiges Chlormethyl unter vermindertem Druck, bei — 164° flüssiges Methan unter Atmosphärendruck. Der von Kamerlingh Onnes zu derartigen Zwecken

[1]) Um einem Verspritzen vorzubeugen.

[2]) Dieser wurde einem Gebläse entnommen.

konstruierte Apparat ist in Fig. 3. in grossen Zügen abgebildet. AAA ist ein durchsichtiges Vakuumgefäss, das etwa zwei Liter Flüssigkeit enthalten kann. Dasselbe ist von einem Messinghelm BB bedeckt, der sich mittels einer Gummiverbindung luftdicht auf das Glas setzen lässt. CC ist ein Hals, gleichfalls aus Messing angefertigt, der mittels

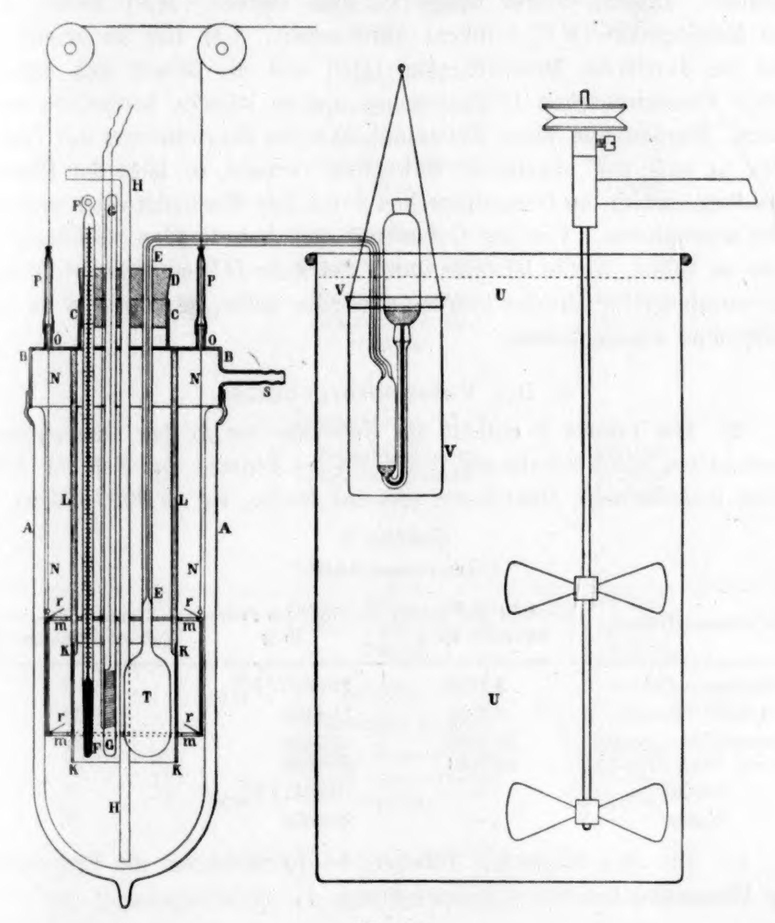


Fig. 3.

eines grössern Gummipfropfens verschlossen werden kann. Dieser Pfropfen (D) war sechsfach durchbohrt. Die drei ersten Bohrungen durchsetzten die Kapillaren (E) dreier Dilatometer. Ferner gingen ein Pentanthermometer (F), ein Widerstandsthermometer (G) und ein Glasrohr (H) in das Innere des Vakuumgefässes hinab. H ging bis auf den Boden des Vakuumglases. Die Dilatometerkugeln (T) waren von

einem Schutzmantel aus Nickelblech ($KKKK$) umgeben, der von den Metallstäben (LL) getragen wurde. Für tüchtige Rührung der verflüssigten Gase sorgte ein Rührer ($MMMM$), der von Kamerlingh Onnes auch in andern Fällen für derartige Zwecke benutzt wurde. Die Ventile ($RRRR$) fördern das Durchmischen der Flüssigkeit ungeheuer. Dieser Rührer hängt an drei starken (NN) Fäden, die den Messinghelm (BB) luftdicht durchsetzen. Um dies zu erreichen, sind sie durch die Metallröhrchen (OO) und die darauf sich befindlichen Gummiröhrchen (PP) gezogen und in letztern hermetisch festgelegt. Werden nun diese Fäden mittels eines Elektromotors mit Triebwerk in auf- und abgehende Bewegung versetzt, so folgt der Rührer derselben, indem die Gummiröhrchen durch ihre Elastizität einen grossen Hub ermöglichen. Um das Gefäss mit dem betreffenden verflüssigten Gase zu füllen, wurde letzteres durch das Rohr HH eingepumpt. Wenn bei vermindertem Drucke gearbeitet werden sollte, so wurde S an die Luftpumpe angeschlossen.

c. Die Versuchsergebnisse.

22. Die Tabelle 3 enthält die Gewichte der in den Dilatometern verwendeten festen Substanzen, sowie die des Pentans, das sich bei 18·0° neben denselben im Dilatometer (bis zur Marke, vgl. S. 393) befand.

Tabelle 3.

Temperatur 18·0°.

Dilatometerfüllung	Gewicht der festen Substanz in g	Gewicht des Pentans in g	Nummer des benutzten Dilatometers
Diamant—Pentan	9·9790	12·0820 ($P^{Ip}_{18 \cdot 0^0}$)	I
Graphit—Pentan	8·7954	11·6135	II
Weisses Zinn—Pentan	23·7026	12·7496	III
Graues Zinn—Pentan	26·4843	10·5339	IV
Pentan	—	12·8847 ($P^{V}_{18 \cdot 0^0}$)	V
Wasser	—	20·2058	V

23. Die nun folgenden Tabellen 4—10 enthalten die Ergebnisse der Messungen bei tiefen Temperaturen.

Tabelle 4.

Temperatur —163·6°.

Nummer des benutzten Dilatometers	Dilatometerfüllung	Gewicht in g des bei 18·0° ausgeflossenen Quecksilbers
I	Diamant—Pentan	67·5817
II	Graphit—Pentan	65·0153
V	Pentan	72·1680

Nummer des benutzten Dilatometers	Dilatometerfüllung	Gewicht in g des bei 18.0° ausgeflossenen Quecksilbers
	Tabelle 5. Temperatur — 163·2°.	
I	Diamant—Pentan	67·6155
II	Graphit—Pentan	65·0644
V	Pentan	72·2079
	Tabelle 6. Temperatur — 163·5°.	
I	Diamant—Pentan	67·5664
II	Graphit—Pentan	65·0778
V	Pentan	72·2685
	Tabelle 7. Temperatur — 38·0°.	
I	Diamant—Pentan	21·2138
II	Graphit—Pentan	20·4593
V	Pentan	22·7002
	Tabelle 8. Temperatur — 37·75°.	
I	Diamant—Pentan	21·1658
II	Graphit—Pentan	20·3958
V	Pentan	22·6509
	Tabelle 9. Temperatur — 163·3°.	
III	Weisses Zinn—Pentan	71·7180
IV	Graues Zinn—Pentan	58·9882
V	Pentan	72·2378
	Tabelle 10. Temperatur — 163·4°.	
III	Weisses Zinn—Pentan	71·7131
IV	Graues Zinn—Pentan	58·9744
V	Pentan	72·2318

d. Berechnung der Versuche.

24. Vorausgeschickt sei, dass bei den nun folgenden Berechnungen der Einfluss der Temperaturänderungen auf das Volumen des Teiles B_1B_2 der Dilatometerkapillare (Fig. 2 und 3) vernachlässigt wurde. Da dieser Betrag äusserst gering ist gegen den, der sich auf den übrigen Teil des Dilatometers bezieht, so ist dies hier ohne weiteres zulässig.

Es sei:

V_t^{V} = das Volumen des Pentans im Dilatometer V bei $-t^0$;

γ = der wahre Ausdehnungskoeffizient des Pentans bei $-t^0$;

δ = der wahre Ausdehnungskoeffizient des benutzten Glases bei $-t^0$;

U_p = das Gewicht des beim Erwärmen von $-t^0$ auf 18·0° aus dem Pentandilatometer V ausgeflossenen Quecksilbers, so ist:

$$V_t^{\mathrm{V}}(\gamma-\delta)(t+18)=\frac{U_p}{S_{18\cdot0^0}}, \tag{1}$$

worin $S_{18\cdot0^0}$ das spez. Gewicht des Quecksilbers bei 18·0° ist.

Es sei ferner:

$V_t^{\mathrm{I}p}$ = das Volumen bei $-t^0$ des Pentans, das sich im Dilatometer I neben Diamant befand;

$V_t^{\mathrm{I}d}$ = das Volumen des Diamantes bei $-t^0$;

V_t^{I} = das Gesamtvolumen des Dilatometers I bei $-t^0$, so ist:

$$V_t^{\mathrm{I}p}+V_t^{\mathrm{I}d}=V_t^{\mathrm{I}}. \tag{2}$$

Nennen wir den wahren Ausdehnungskoeffizienten von Diamant (bei $-t^0$) α, das Gewicht des beim Erwärmen von $-t^0$ auf 18·0° aus dem Dilatometer ausgeflossenen Quecksilbers U_d, so ist:

$$V_t^{\mathrm{I}p}\gamma(t+18)+V_t^{\mathrm{I}d}\alpha(t+18)-V_t^{\mathrm{I}}\delta(t+18)=\frac{U_d}{S_{18\cdot0^0}}\cdot \tag{3}$$

Setzen wir (2) in (3) ein, so ergibt sich:

$$V_t^{\mathrm{I}p}\gamma(t+18)+V_t^{\mathrm{I}d}\alpha(t+18)-(V_t^{\mathrm{I}p}+V_t^{\mathrm{I}d})\,\delta(t+18)=\frac{U_d}{S_{18\cdot0^0}}$$

oder auch:

$$V_t^{\mathrm{I}p}\gamma(t+18)+V_t^{\mathrm{I}d}\alpha(t+18)-V_t^{\mathrm{I}p}\,\delta(t+18)-V_t^{\mathrm{I}d}\delta(t+18)=\frac{U_d}{S_{18\cdot0^0}}\cdot$$

$$V_t^{\mathrm{I}p}(\gamma-\delta)(t+18)+V_t^{\mathrm{I}d}(\alpha-\delta)(t+18)=\frac{U_d}{S_{18\cdot0^0}}\cdot \tag{4}$$

$(\gamma-\delta)$ ist nun der scheinbare Ausdehnungskoeffizient des Pentans. Aus (1) findet man:

$$(\gamma-\delta)(t+18)=\frac{U_p}{S_{18\cdot0^0}\,.\,V_t^{\mathrm{V}}}\cdot$$

Setzen wir diesen Wert in (4) ein, so finden wir:

$$V_t^{\mathrm{I}p}\frac{U_p}{S_{18\cdot0^0}\,.\,V_t^{\mathrm{V}}}+V_t^{\mathrm{I}d}(\alpha-\delta)\,(t+18)=\frac{U_d}{S_{18\cdot0^0}}\cdot \tag{5}$$

Da: $$V_t^{\mathrm{I}p}=V_{18\cdot0^0}^{\mathrm{I}p}\frac{1}{1+\delta(t+18)}$$

ist, und auch: $$V_t^{\mathrm{V}}=V_{18\cdot0^0}^{\mathrm{V}}\frac{1}{1+\delta(t+18)},$$

so ist: $$\frac{V_t^{\mathrm{I}p}}{V_t^{\mathrm{V}}}=\frac{V_{18\cdot0^0}^{\mathrm{I}p}}{V_{18\cdot0^0}^{\mathrm{V}}}\cdot$$

Setzen wir nun ferner diesen Wert in (5) ein, so findet man:

$$\frac{V^{\mathrm{I}p}_{18\cdot0^0}}{V^{\mathrm{V}}_{18\cdot0^0}}\,\frac{U_p}{S_{18\cdot0^0}} + V^{\mathrm{I}d}_t(\alpha-\delta)(t+18) = \frac{U_d}{S_{18\cdot0^0}}. \tag{6}$$

Ferner ist:

$$V^{\mathrm{I}d}_t(\alpha-\delta)(t+18) = V^{\mathrm{I}d}_{18\cdot0^0} - V^{\mathrm{I}d}_t - V^{\mathrm{I}d}_{18\cdot0^0}\,\delta(t+18). \tag{7}$$

Wird in (6) der in (7) für das erste Glied gefundene Wert eingesetzt, so ergibt sich:

$$\frac{V^{\mathrm{I}p}_{18\cdot0^0}}{V^{\mathrm{V}}_{18\cdot0^0}}\,\frac{U_p}{S_{18\cdot0^0}} + V^{\mathrm{I}d}_{18\cdot0^0} - V^{\mathrm{I}d}_t - V^{\mathrm{I}d}_{18\cdot0^0}\,\delta(t+18) = \frac{U_d}{S_{18\cdot0^0}}.$$

Somit: $$V^{\mathrm{I}d}_t = \frac{V^{\mathrm{I}p}_{18\cdot0^0}}{V^{\mathrm{V}}_{18\cdot0^0}}\,\frac{U_p}{S_{18\cdot0^0}} + V^{\mathrm{I}d}_{18\cdot0^0}\{1-\delta(t+18)\} - \frac{U_d}{S_{18\cdot0^0}}.$$

Nennen wir P_d das Gewicht der verwendeten Menge Diamant, so ist:

$$\frac{P_d}{V^{\mathrm{I}d}_t} = \frac{P_d}{\frac{V^{\mathrm{I}p}_{18\cdot0^0}}{V^{\mathrm{V}}_{18\cdot0^0}}\,\frac{U_p}{S_{18\cdot0^0}} + V^{\mathrm{I}d}_{18\cdot0^0}\{1-\delta(t+18)\} - \frac{U_d}{S_{18\cdot0^0}}}$$

$=$ spez. Gewicht Diamant bei $-t^0$.

Da nun: $$\frac{V^{\mathrm{I}p}_{18\cdot0^0}}{V^{\mathrm{V}}_{18\cdot0^0}} = \frac{P^{\mathrm{I}p}_{18\cdot0^0}}{P^{\mathrm{V}}_{18\cdot0^0}}$$

ist, wenn wir mit $P^{\mathrm{I}p}_{18\cdot0^0}$ das Gewicht des neben dem Diamanten im Dilatometer I vorhandenen Pentans bei 18·0° bezeichnen, mit $P^{\mathrm{V}}_{18\cdot0^0}$ das Gewicht des Pentans im Dilatometer V bei 18·0°, so können wir schreiben:

Spez. Gewicht Diamant bei $-t^0$

$$= \frac{P_d}{\frac{P^{\mathrm{I}p}_{18\cdot0^0}}{P^{\mathrm{V}}_{18\cdot0^0}}\,\frac{U_p}{S_{18\cdot0^0}} + V^{\mathrm{I}d}_{18\cdot0^0}\{1-\delta(t+18)\} - \frac{U_d}{S_{18\cdot0^0}}} \tag{8}$$

Weiter können wir für $V^{\mathrm{I}d}_{18\cdot0^0}$ schreiben:

$$V^{\mathrm{I}d}_{18\cdot0^0} = \frac{W^d_{18\cdot0^0}}{D^w_{18\cdot0^0}},$$

wenn wir mit $W^d_{18\cdot0^0}$ das von der benutzten Menge Diamant bei 18·0° verdrängte Wassergewicht bezeichnen, mit $D^w_{18\cdot0^0}$ die Dichte des Wassers bei 18·0°.

Setzen wir diesen Wert schliesslich in unsere Gleichung (8) ein, so finden wir für das spez. Gewicht von Diamant bei $-t^0$:

$$S_{-t} = \frac{P_d}{\frac{P^{\mathrm{I}p}_{18\cdot0^0}}{P^{\mathrm{V}}_{18\cdot0^0}}\,\frac{U_p}{S_{18\cdot0^0}} + \frac{W^d_{18\cdot0^0}}{D^w_{18\cdot0^0}}\{1-\delta(t+18)\} - \frac{U_d}{S_{18\cdot0^0}}}.$$

25. Mittels dieser (bzw. analoger) Gleichungen sind nun sämtliche Versuche berechnet worden. Die Resultate sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11.

Temperatur	Spez. Gewicht $d^t_{4^0}$			
	Diamant	Graphit	Weisses Zinn	Graues Zinn
— 163·6	3·519	2·223	—	—
— 163·2	3·518	2·224	—	—
— 163·5	3·509	2·222	—	—
— 163·3	—	—	7·350	5·768
— 163·3	—	—	7·351	5·768
— 38·0	3·510	2·217	—	—
— 37·75	3·510	2·217	—	—
+ 18·0	3·514	2·216	7·285	5·751

Berechnen wir schliesslich das Verhältnis zwischen den spez. Gewichten der untersuchten allotropen Formen, so entsteht folgende Übersicht.

Tabelle 12.

Temperatur	Verhältnis $\frac{S_{\text{Diamant}}}{S_{\text{Graphit}}}$	Verhältnis $\frac{S_{\text{weisses Zinn}}}{S_{\text{graues Zinn}}}$
+ 18°	1·585	1·266
— 38	1·583	—
— 164	1·582	1·274

26. Aus dieser Tabelle ergibt sich ohne weiteres, dass bis —164° keine Andeutung dafür vorliegt, dass die spez. Gewichte (bzw. die Atomvolumina) der verschiedenen allotropen Modifikationen eines bestimmten Elementes in der Richtung des absoluten Nullpunktes nach einem gleichen Endwerte konvergieren.

Zusammenfassung.

Es wurde festgestellt, dass die Atomvolumina der verschiedenen allotropen Modifikationen eines bestimmten Elementes (Kohlenstoff, Zinn) in der Richtung des absoluten Nullpunktes (+ 18 bis — 164°) nicht nach einem selben Endwerte konvergieren.

Die Ausführung der hier beschriebenen Untersuchung war nur möglich durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Kollegen Kamerlingh Onnes, der uns die vorzüglichen Hilfsmittel seines Laboratoriums zur Verfügung stellte. Wir möchten ihm auch an dieser Stelle unsern besten Dank dafür abstatten.

Dem Mechaniker des kryogenen Laboratoriums in Leiden, Herrn G. J. Flim, sind wir für seine intelligente Beihilfe zu grossem Danke verpflichtet.

Utrecht / Leiden, im Oktober 1909.

Über die Auflösungsgeschwindigkeit von Salzen.

Von

Carl L. Wagner.

(Aus dem physik.-chem. Institut der K. K. deutschen Universität in Prag.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 15. 10. 09.)

Einleitung.

Die Dynamik heterogener Systeme hat trotz vieler früherer Beobachtungen und Experimente verhältnismässig spät jene systematische Behandlung erfahren, die bei den homogenen Systemen so schöne Resultate zutage gefördert hat. Weder Material, noch Methode gestatten heute, genaueres Zahlenmaterial mitzuteilen, die erhaltenen Resultate lassen andern quantitativen Messungen gegenüber leider viel zu wünschen übrig. Nichtsdestoweniger glaube ich, dass nach den bisher vorliegenden experimentellen und theoretischen Untersuchungen ein Teilgebiet, nämlich das Gebiet der Lösungs- und Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle, grosse Fortschritte aufzuweisen hat. Seit der letzten kritischen Sichtung des vorhandenen Materials durch W. Ostwald[1]) ist eine Reihe von Jahren vergangen. Ich will daher im folgenden versuchen, auf Grund der in den letzten Jahren erschienenen Untersuchungen den gegenwärtigen Stand der Frage zu beleuchten. Doch will ich mich dabei auf das System Kristall—wässerige Lösung beschränken und von andern Gebieten nur so viel hereinziehen, als unbedingt nötig ist. Man kann zwar die Auflösung durch chemisch wirksame Agenzien (z. B. Säuren) nach der Auffassung von W. Nernst und E. Brunner[2]) mit der rein „physikalischen" Auflösung in Verbindung bringen, doch scheinen hierbei noch eine Reihe von Fragen, wie z. B. die Entstehung von Ätzfiguren, noch nicht endgültig erledigt. Literatur hierüber findet man in einer Arbeit von A. Körbs[3]).

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (Leipzig, 2. Aufl. 1896—1902).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 52 (1904).

[3]) Zeitschr. f. Kryst. **43**, 433 (1907).

Gesetze der Auflösungs- und Wachstumsgeschwindigkeit.

Was die Auflösung fester Körper anlangt, so hat schon J. Stefan[1]) auf Grund von Experimenten, die er mit Kochsalzplatten in wässeriger Lösung behufs Bestimmung von Diffusionskoeffizienten anstellte, gefunden, dass dieser Vorgang ein verschiedener ist, je nachdem die Ausbreitung des gelösten Stoffes in der Lösung durch blosse Diffusion oder nebstdem durch Konvektion in irgend einer Form stattfindet. Auch fand er die Auflösungsgeschwindigkeit proportional der Differenz der Sättigungs- und der augenblicklichen Konzentration der Lösung. Unabhängig von ihm fand zwei Jahre später de Heen[2]) dasselbe Resultat. Doch erst Noyes und Whitney[3]) stellten exakte Experimente mit schwerlöslichen Stoffen (Benzoesäure, Bleichlorid) an und fanden das bekannte, nach ihnen benannte Gesetz:

$$\frac{dx}{dt} = K(S - x).$$

Es folgen dann die Arbeiten von L. Bruner und St. Tolloczko[4]), K. Drucker[5]) und Erich Brunner[6]), welch letzterer die Nernstsche Theorie[7]) der Dynamik im heterogenen System theoretisch und experimentell verwertet. Zusammengefasst ergeben ihre Versuche für die Auflösung in Wasser folgende Resultate:

I. Für einen schwerlöslichen Stoff, dessen gesättigte Lösung noch die Gesetze der „verdünnten Lösungen" befolgt, nimmt bei Konstanthaltung der beliebigen, aber hinreichend grossen Rührgeschwindigkeit, der Temperatur und der Berührungsfläche: Fest—Lösung das Noyessche Gesetz folgende Form an:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{A}{v}(C - c),$$

$$\text{resp.}\quad A = \frac{v}{t}\ln\frac{C}{C - c},$$

---

[1]) Wied. Ann. **41**, 725 (1890) und Wiener Ak. Ber. **98**, 1418 (1889).

[2]) Bull. Acad. Belg. **23**, 136 (1892).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 689 (1897).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 283 (1900) und Bull. Ac. Crac. **1903**, S. 555. Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 314 (1901) und **35**, 23 (1903).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 201 u. 693 (1901); Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 459 (1902).

[6]) Inaug.-Diss. Göttingen 1903; Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 56 (1904).

[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 52 (1904).

wobei C die Konzentration der gesättigten Lösung,
c die jeweilige Konzentration,
t die Zeit,
v das Volumen der Lösung und
A eine bei sonst gleichen Versuchsbedingungen nur vom Stoff abhängige Konstante, die sogenannte Auflösungskonstante bedeuten.

II. Die Auflösungsgeschwindigkeit steigt mit der Rührgeschwindigkeit — eine einfache mathematische Formulierung dieser Tatsache kann es nicht geben, da die Konvektionsbedingungen, auf die es hier ankommt, in keiner einfachen Weise mit der Rührung zusammenhängen, sondern von der Art des Rührens und von der gegenseitigen Stellung des Rührers und der aufzulösenden Substanz abhängen. Bruner und Tolloczko finden annähernd Proportionalität (sie befestigen die Substanz am Rührer), E. Brunner hingegen ein Ansteigen proportional der $^2/_3$. Potenz der Rührgeschwindigkeit (die Substanz liegt fest am Boden des Gefässes).

III. Der anscheinend stets positive Temperaturkoeffizient der Auflösungsgeschwindigkeit ist von der Grössenordnung der Temperaturkoeffizienten der Diffusion.

IV. Nach der Nernst-Brunnerschen Theorie sind Auflösungs- und Diffusionskonstante durch die Beziehung $A = F\frac{D}{\delta}$ miteinander verknüpft, wo F die quadratischen Dimensionen der aufzulösenden Fläche, D den Diffusionskoeffizienten und δ die Dicke der adhärierenden Diffusionsschicht bedeuten, längs welcher die Konzentration von der unmittelbar an der Grenzfläche vorhandenen Sättigungskonzentration auf die jeweilig in der Lösung herrschenden „Aussenkonzentration“ herabsinkt.

V. Auch unter den schwerlöslichen Körpern gibt es solche, die das Noyessche Gesetz nicht befolgen, und zwar sind es nach E. Brunner[1]) die, bei welchen eine eintretende Hydratation nicht in der Aussenlösung, sondern innerhalb der Diffusionsschicht erfolgt (Fall der arsenigen Säure).

Es lag nahe, die Gültigkeit des Noyesschen Gesetzes auch an leichtlöslichen Substanzen zu prüfen. J. Schürr[2]) fand für die Auflösung von Kupfervitriol und Chromalaun das Gesetz nicht bestätigt, stellte vielmehr die Formel auf $\frac{dx}{dt} = K \log \frac{C}{c}$. Bruner und Tol-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 494 (1905). Vgl. auch K. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 693 (1901) und C. S. Hudson, Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 287 (1904).

[2]) Journ. Chim. Phys. **2**, 245 (1904).

loczko[1]) weisen mit Recht darauf hin, dass Schürr bei seinen Experimenten auf die Konvektionsbedingungen nicht achtete, und fanden das Noyessche Gesetz auch an Natriumchlorid, einem relativ leichtlöslichen Salze, welches sie durch in einem Rohre strömendes Wasser, bzw. Lösung zur Auflösung brachten, ziemlich gut bestätigt. In neuester Zeit haben auch J. Andrejew und Le Blanc[2]) seine Gültigkeit an kristallisierter Zitronensäure dargetan, und zwar nicht nur für die Auflösung in der schwach untersättigten Mutterlauge, sondern auch für das Wachstum in der schwach übersättigten Lösung. Die Konstante hat in beiden Fällen denselben Wert.

Diesem Befunde stehen die Resultate zweier Arbeiten von R. Marc[3]) entgegen, welcher findet, „dass es möglich ist, die Kristallisationsgeschwindigkeit" — bei schneller und intensiver Rührung und niederer Temperatur — „unabhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit zu messen". Die Kristallisation verlaufe dann dem Quadrate der Übersättigung proportional, sie erfolgt nach einer Gleichung zweiter Ordnung. Auflösungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit sind nicht gleich, erstere erfolgt bedeutend (4—10 mal) rascher. Vorausgeschickt sei, dass Marcs Methode von der aller frühern Beobachter insofern abweicht, als er ein feinkörniges Kristallpulver (Korngrösse ca. 0·2 mm) als Keime verwendet und deshalb die Oberfläche nicht direkt ausmessen kann, sondern aus dem Volumen (resp. dem Gewichte) berechnen muss. Nun ist richtig, dass man bei einem grossen Kristall die Oberfläche O proportional $v^{2/3}$ setzen kann, solange der wachsende Kristall dem ursprünglichen geometrisch ähnlich bleibt. Dieselbe Berechnung für ein feinkörniges Kristallpulver anzustellen, ist sehr bedenklich, da diese Voraussetzungen — ganz abgesehen von eventueller Neubildung von Keimen und von der Möglichkeit unvollständiger und verschiedener Benetzung der Kristallflächen — bekanntermassen um so weniger erfüllt sind, je kleiner die Kristalle sind, und je geringer die Übersättigung der Lösung ist (Le Blanc und Andrejew, siehe später). Auch die Art des Rührens ist nicht einwandfrei. Eine gute Rührung muss sowohl alle Konzentrationsänderungen in der Aussenlösung schnell ausgleichen, als auch die ungerührte Schicht um den Kristall möglichst

[1]) Journ. Chim. Phys 3, 625 (1905) und Bull. Ac. Crac. 1907, 672.

[2]) J. Andrejew, Zeitschr. f. Krist. 43, 39 (1908). M. Le Blanc und J. Andrejew, Verh. d. Ges. deutscher Naturf. u. Ärzte 1908, 79. Vers., II. T., 1. Hälfte, S. 65.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 61, 385 (1908) u. 67, 470 (1909). Z. f. Elektroch. 15, 679 (1909).

verkleinern. Es ist zweifellos, dass ersteres bei seinen Versuchen ausreichend der Fall ist, fraglich dagegen, ob letzteres; denn von einer gewissen Geschwindigkeit ab wird die relative Lage der Kristalle zur Lösung nicht mehr merklich geändert. Bedenklicher ist der gefundene grosse Unterschied zwischen Lösungs- und Kristallisationsgeschwindigkeit. Dies lässt sich aber wohl einfacher erklären als R. Marc es tut. Er lässt nämlich bei Berechnung der Kristallisationskonstanten den Anfangs- und den zweiten Wert zu Beginn einfach weg, weil er viel zu gross ist. So findet er z. B. beim Kaliumbichromat (Vers. Nr. 35) das Verhältnis der Kristallisationsgeschwindigkeit bei Beginn zu dem Mittelwert aus folgenden Bestimmungen: $\frac{K_A}{K_B} = 5{\cdot}28$. Vergleicht man dazu das Resultat, dass die Geschwindigkeit der Auflösung 5·7 mal so gross ist als die des „normalen Kristallisationsvorganges", so ergibt sich, dass praktisch erstere gleich ist der Geschwindigkeit des vorausgehenden „raschern Vorganges". Ist dieser keine Kristallisation? — Bei den andern Versuchen stimmen die beiden Zahlen nicht entfernt so gut, das ist aber bei der grossen Unsicherheit in der Messung, die der Verfasser selbst zugibt, nicht zu verwundern.

Dass übrigens die Kristallisationsgeschwindigkeit auch aus übersättigten Lösungen bei sehr grosser Unterkühlung fast unmerklich wird, hat Ch. Leenhardt[1]) an Lösungen von Na_2SO_4, CH_3COONa und $Na_2S_2O_3$ gezeigt. Es wird niemand einfallen, das Noyessche Gesetz für derartig weit vom Gleichgewichte entfernte labile Systeme in Anwendung zu bringen; solange man sich aber nur wenig vom Gleichgewichte entfernt befindet (wie es bei den Versuchen von Le Blanc und Andrejew und auch bei denen von R. Marc der Fall ist), hat man meiner Meinung nach bisher keinen hinreichenden Grund, von der Gültigkeit des Noyesschen Gesetzes im Sättigungsgebiete abzugehen.

Einfluss der kristallographischen Orientierung der Kristallflächen.

Ohne das Wesen und die Gesetze des Auflösungsvorganges selbst näher zu untersuchen, haben schon vor Aufstellung des Noyesschen Gesetzes zahlreiche Forscher Beobachtungen und theoretische Betrachtungen über die Auflösung und das Wachsen von Kristallen angestellt. Abgesehen sei hier von jenen Untersuchungen, die sich auf die verschiedene Angreifbarkeit der Kristallflächen durch chemische Agenzien beziehen, und die hier nur gelegentlich gestreift werden sollen. Über-

[1]) Compt. rend. **141**, 188—189 (1905); Ref. Zeitschr. f. Krist. **43**, 516 (1907).

einstimmend finden alle Beobachter, dass die Auflösungsgeschwindigkeit, resp. in noch höherm Grade die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle in der eigenen Mutterlauge für kristallographisch verschiedene Flächen grössere oder geringere, mitunter sogar sehr bedeutende Unterschiede aufweist. An erster Stelle seien hier die Arbeiten von D. Gernez[1]) und seine Polemik mit Pfaundler[2]) erwähnt. (Darüber siehe Lehrbuch von W. Ostwald, II, 2, S. 749.) Gernez schliesst aus der Tatsache, dass in einer schwach übersättigten basischen Lösung von Ammoniakalaun dieser nur durch Anlagerung an den Oktaederflächen weiter wächst bei unveränderter Dicke nach den Würfelflächen, dass die Lösung zwar für die erstern, nicht aber für die letztern übersättigt, somit die Löslichkeit für Würfel- und Oktaederfläche eine verschiedene sei. Ähnlich schliesst auch Lecoq de Boisbeaudran[3]) auf Grund der angeblichen Trägheit der Kristallflächen gegen Änderung der Wachstumsbedingungen (beim Chromalaun), dass unter Umständen manche Flächen eines Kristalls noch wachsen, und zugleich andere sich schon auflösen könnten. Ähnliches folgt scheinbar auch aus den kristallogenetischen Beobachtungen von H. Baron von Foullon[4]), welcher am Kaliumchromalaun die Hexaederflächen noch glänzend und mit wenigen Ätzfiguren bedeckt fand, während die Oktaederflächen schon mit 1 mm tiefen Ätzfiguren bedeckt und bis $^1/_2$ mm vertieft waren. Doch war die Mutterlauge, in welcher sich die Kristalle befanden, bereits zu einer Gallerte verdickt, wodurch unkontrollierbare Einflüsse hereinkommen. Ferner fand O. Lehmann[5]) an den hemimorphen Prismen des Toluylendiamins eine auffallende Verschiedenheit in den Wachstumsgeschwindigkeiten der beiden Enden. „Indem das eine Ende . . . rasch weiter wuchs, vergrösserte sich das andere kaum merklich, ja es schien sogar zuweilen, als ob es sich auflöse, während das andere im Wachstum begriffen sei". Letzteres ist nun, wie O. Lehmann richtig bemerkt, „gleichmässige Temperatur an allen Stellen des Präparates vorausgesetzt, nicht möglich", da durch die Existenz einer verschiedenen Löslichkeit der Flächen eines in seiner gesättigten Mutterlauge befindlichen Kristalls die Möglichkeit eines Perpetuum mobile gegeben ist. Auch fand schon früher Klocke[6]) im Gegensatz zu Foullon, dass bei der geringsten Untersättigung der Lö-

---

[1]) Compt. rend. **80**, 1007 und 1450 (1875).

[2]) Wiener Akad. Ber. **72**, 61 (1875) und **72**, 707 (1876).

[3]) Compt. rend. **80**, 888 (1875) und **88**, 629 (1879); Ref. Zeitschr. f. Krist. **4**, 404 (1880).

[4]) Verh. der geol. Reichsanst. 1881, 131; Ref. Zeitschr. f. Krist. **6**, 532 (1882).

[5]) Zeitschr. f. Krist. **1**, 473 (1877) und **12**, 404 (1887).

[6]) Freiburger Berichte 1878, 7; Ref. Zeitschr. f. Krist. **2**, 293.

sung an allen Flächen des Kristalls gleichzeitig die Ätzfiguren auftreten, dass also auch für die Annahme einer verschiedenen Trägheitsgrenze des Kristalls für verschiedene Flächen nach Lecoq de Boisbeaudran jeder Grund fehlt. (Die scheinbare Existenz von Trägheitsgrenzen erklärt sich übrigens nach G. Wulff einfach aus der Wirkungsweise der Konzentrationsströme [siehe weiter unten].) Aus dieser Zeit rührt auch die erste quantitative Messung der Auflösungsgeschwindigkeiten verschiedener Kristallflächen eines Salzes. R. Weber[1]) fand am monoklinen gelben Blutlaugensalz das Verhältnis der Lösungsgeschwindigkeiten der Flächen $\{010\}:\{110\}:\{011\} = 100:194:206$.

Um eine Erklärung für das Auftreten verschiedener Wachstumsformen und Kombinationen der Kristalle zu finden, stellte P. Curie[2]) die geistreiche Hypothese von der Wirkung der in verschiedenen kristallographischen Richtungen mit verschiedener Intensität vorhandenen Oberflächenspannung der Kristalle auf. Jeder Fläche entspricht eine bestimmte Kapillaritätskonstante, jene Flächen herrschen vor, bei denen diese die kleinste Grösse besitzt, der Kristall strebt die Form mit der kleinsten Energie anzunehmen. Es ist hier nicht der Ort, näher auf diese Hypothese einzugehen, deren Folgerungen zum Teil P. Curie selbst, zum Teil andere zogen. Wenn es sich auch nicht leugnen lässt, dass diese Folgerungen bisher in quantitativer Hinsicht mit der Erfahrung gut übereinstimmende Resultate nicht ergeben haben, so weisen doch die qualitativen Ergebnisse unzweifelhaft darauf hin, wie wertvoll diese mit Unrecht auch in neuerer Zeit vielfach nicht genügend gewürdigte Auffassung ist. Ihre Stütze findet die Hypothese von P. Curie in den theoretischen Betrachtungen von Bravais[3]) und Sohncke[4]), experimentell verwertet wurde sie in den Untersuchungen von St. Berent[5]) und G. Wulff[6]).

Nach F. Sohncke[7]) bilden sich jene Kristallflächen am leichtesten, die am dichtesten mit Molekeln besetzt sind. „In dem Masse, als die Flächendichtigkeiten der verschiedenen Kristallflächen geringere sind, müssen ihre Kapillaritätskonstanten grösser sein. Hiernach erscheint es in der Tat notwendig, dass die verschiedenen möglichen Kristall-

[1]) Arch. sc. phys. nat. de Genève **12, 215** (1884).
[2]) Bull. de la Soc. min. **8, 145** (1885); Ref. Zeitschr. f. Krist. **12, 651**; vgl. auch Ostwald I, 939.
[3]) Etudes cristallographiques.
[4]) Zeitschr. f. Krist. **13, 214** (1888).
[5]) Zeitschr. f. Krist. **26, 529** (1896).
[6]) Zeitschr. f. Krist. **34, 449** (1901).
[7]) Zeitschr. f. Krist. **13, 214** (1888).

flächen an der wirklichen Begrenzung des Kristalles im allgemeinen in dem Masse geringern Anteil nehmen, als ihre Flächendichtigkeiten geringere sind.“ St. Berents[1]) Untersuchungen bewiesen: „I. Auf verschiedenen Flächen desselben Kristalles ist der Randwinkel, den die Mutterlauge auf diesen Flächen bildet, verschieden; er ist am kleinsten auf der häufigsten Fläche, grösser auf andern Flächen. So ist er beim Steinsalz am kleinsten auf der Würfelfläche, am grössten auf der Oktaederfläche. II. Ändert ein Körper infolge von Verunreinigung seiner Mutterlauge die Kristallform, so bildet jetzt die neue Mutterlauge den kleinsten Randwinkel auf derjenigen Fläche, welche bei der neuen Kristallform die herrschende ist. So z. B. durch Zugaben von Harnstoff geht die Kristallform des *NaCl* aus der Würfel- in die Oktaederform über; folglich muss jetzt der kleinste Randwinkel von der *NaCl*-Harnstofflösung auf der Oktaederfläche gebildet werden. Die Berechnung der Adhäsionskonstanten ergibt, dass bei einem Kristall diejenige Fläche am häufigsten auftritt, deren Adhäsionskonstante den grössten Wert besitzt.“ Dagegen gelang eine Berechnung der eigentlichen Kapillaritätskonstanten für die einzelnen Kristallflächen nicht.

Durch direkte Bestimmung der Wachstums-, resp. Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener Flächen des Mohrschen Salzes suchte G. Wulff[2]) das gleiche Problem in Angriff zu nehmen. Durch weitere Entwicklung der Ideen von Curie kam er zu dem Schlusse, „dass wir durch die Messung der relativen Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallflächen zugleich die relative Grösse der Kapillaritätskonstanten dieser Flächen in bezug auf die Mutterlauge, in welcher der Kristall wächst, messen.“ Während er für die Wachstumsgeschwindigkeiten der verschiedenen Flächen grosse Unterschiede fand [für die Fläche (011) ist sie 2·77 mal so gross als die von (201); ferner nimmt sie — im Einklang mit Sohnckes Betrachtungen — mit der Abnahme der retikulären Dichte zu], ergaben sich ihre Auflösungsgeschwindigkeiten fast gleich. Dieses auf den ersten Blick geradezu paradoxe Ergebnis — denn für die mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht befindlichen Kristallflächen müssen Wachstums- und Auflösungsgeschwindigkeit von Fläche zu Fläche einander gleich sein — erklärt sich nach dem Verfasser durch das Auftreten von Ätzfiguren, womit die Kristallflächen ihre Einheitlichkeit verlieren, meiner Meinung nach aber auch aus der Nichteinhaltung konstanter Versuchsbedingungen; denn J. Andrejew und Le Blanc fanden, als sie auf letztere achteten und besonders für kon-

[1]) Zeitschr. f. Krist. **26**, 529 (1896).
[2]) Zeitschr. f. Krist. **34**, 449 (1901).

stante Rührung sorgten, wie schon früher erwähnt, beide Geschwindigkeiten gleich. Schon früher hatte F. Becke[1]) auf Grund von Ätzversuchen am Fluorit die Sätze aufgestellt: „Die Lösungsgeschwindigkeit ist gleich in kristallographisch gleichwertigen, ungleich in ungleichwertigen Richtungen. Der wachsende Kristall umgibt sich mit den Flächen kleinster Lösungsgeschwindigkeit[2]). Je nach der Art des Lösungsmittels wird die eine oder die andere Primärform das kleinste Minimum der Lösungsgeschwindigkeit besitzen und sich vorherrschend ausbilden.“ Vergleichen wir den letzten Satz mit dem entsprechenden der Theorie von Curie und Sohncke, so ergibt sich, dass dem Minimum der Lösungsgeschwindigkeit ein Minimum der Oberflächenenergie und ein Maximum der Flächendichtigkeit entsprechen — der Zusammenhang dieser drei Grössen ist durchaus plausibel.

Suchten die letztgenannten Forscher die Erscheinungen beim Wachstum und der Ausbildung der Kristalle durch Annahme einer spezifischen Energie in den den Kristall begrenzenden Flächen zu erklären, so gingen andere einen zweiten Weg. In drei Abhandlungen suchte P. Pawlow[3]) den Einfluss äusserer Umstände auf Wachstum, Form und Ausbildung der Kristalle (auch Zwillingsbildung, gesetzmässige Verwachsung usw.) aus der Theorie des thermodynamischen Potentials zu erklären. Dieses soll bei Kristallen ein Vektor sein, und auf dieser Grundlage bauen sich die übrigen Folgerungen auf. Wie F. Pockels[4]) richtig gestellt hat, ist der ganze Ansatz verfehlt, und dementsprechend fallen auch die daraus gezogenen Konsequenzen, wie die verschiedene Löslichkeit, Schmelzbarkeit und Dampftension der Kristallflächen; ferner würde auch für die Beeinflussung der Kristallform durch Zusatz ganz spezifischer Substanzen keine Erklärung gegeben sein. Diese Konsequenzen glauben nun in neuerer Zeit zwei Forscher aus ihren Versuchen entnehmen zu können, und zwar bezüglich der verschiedenen Dampfspannung R. Schenck, bezüglich der verschiedenen Löslichkeit J. Andrejew und M. Le Blanc.

R. Schenck[5]) bestimmte beim Kalialaun die Verwitterungsgeschwindigkeiten pro qcm Oberfläche für Oktaeder-, Hexaeder- und Granatoederfläche und fand das Verhältnis 1 : 1·27 : 1·60. Er sagt: „Die

[1]) Tscherm. min.-petr. Mitt. **11**, 349 (1890) u. a.

[2]) Im Ref. Zeitschr. f. Krist. **21**, 185 (1893) steht irrtümlich und störend: . . . mit Flächen kleinster Löslichkeit.

[3]) Zeitschr. f. Krist. **40**, 189 und 555 (1905) und **42**, 120 (1906); Zentralbl. f. Min. **22**, 711 (1907).

[4]) Zentralbl. f. Min. **21**, 664 (1906) und **22**, 737 (1907).

[5]) Zentralbl. f. Min. 1900, S. 313.

Verwitterungsgeschwindigkeit ist, wenn alle übrigen Umstände gleich sind, den Dampfdrucken proportional. Das Verhältnis der Verwitterungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Flächen ist also dem Dampfdruckverhältnis gleich.“ Nun sind aber bei seinen Versuchen tatsächlich nicht „alle übrigen Umstände“ gleich. Denn, wie für jeden chemischen Vorgang, wird auch für die Verwitterung offenbar die bekannte Beziehung gelten: $\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{chemische Kraft}}{\text{chemischer Widerstand}}$ (van 't Hoff und Nernst). Es kann offenbar ebenso gut der chemische Widerstand für die einzelnen Kristallflächen verschieden sein, zumal ja auch die retikuläre Dichte (Sohncke, loc. cit.) der Kristallflächen eine verschiedene ist. Somit ergibt sich, dass die Experimente von R. Schenck als Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen keinen Schluss auf den Gleichgewichtsdruck zulassen.

J. Andrejew und M. Le Blanc[1]) kamen bezüglich der Löslichkeit zu ähnlichen Resultaten. Schon Z. Weyberg[2]) hatte am Eisenammoniakalaun gefunden, dass die relativen Wachstumsgeschwindigkeiten der Flächen von der Übersättigung der Lösung abhängen, untersuchte aber nicht näher die Art dieser Abhängigkeit. Die obigen beiden Forscher fanden nun beim Chlordinitrobenzol grosse Unterschiede in den Wachstumsgeschwindigkeiten von Prisma und Pinakoid bei schwach übersättigten Lösungen, während sie für stark übersättige Lösungen nahezu gleich waren. Sie folgern daraus verschiedene Löslichkeit der Kristallflächen, „deren Unterschied nur bei schwach übersättigten Lösungen zur Geltung kommen kann“. Dieser Schluss liegt nahe; denn nach der Noyesschen Formel ist $\frac{dx}{dt} = A(C-c)$, und aus verschiedenen Werten von C würden in der Tat verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten folgen. Allein es ist ebensogut ein zweites möglich. Nach der Nernst-Brunnerschen Theorie ist $A = \frac{D}{\delta}$, man kann also die Verschiedenheit in den Wachstumsgeschwindigkeiten auch auf die verschiedene Dicke der adhärierenden Diffusionsschicht δ zurückführen. Für dieses δ hat man bei verschiedenen Substanzen verschiedene Werte gefunden (trotz gleicher Rührgeschwindigkeit), warum sollte es auch nicht für verschiedene Kristallflächen andere Werte besitzen? Offenbar entscheidet eine direkte Löslichkeitsbestimmung diese Frage. G. A. Hulett[3])

[1]) Verh. d. Ges. deutscher Naturf. u. Ärzte 1908, 79. Vers., II. T., 1. Hälfte, S. 65.
[2]) Zeitschr. f. Krist. **34**, 531 (1901).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 49 (1905).

fand, dass die elektrische Leitfähigkeit einer gesättigten Gipslösung selbst nach monatelangem Stehen unverändert blieb, mochten nun an den als Bodenkörper dienenden Kristallen einmal diese, das andere Mal jene Flächen weitaus vorherrschend sein. Daraus folgt gleiche Löslichkeit für alle Flächen. Als ich selbst die Auflösungsgeschwindigkeit des Marienglases untersuchte, fand ich für verschiedene Flächen Differenzen, z. B. an einem sehr schönen Kristall von Kansas das Verhältnis für Längsfläche und Pyramide gleich $\frac{A(111)}{A(010)} = 1{\cdot}4$. (Es ist nötig, nur ganz kompakte, nicht zum Zerblättern neigende Kristalle zu verwenden, sonst erhält man viel grössere, unregelmässige Werte.) Ein derartiger Unterschied müsste doch bei der Löslichkeitsbestimmung zum Vorschein kommen, wenn wirklich verschiedene Löslichkeit der Flächen deren abweichendes Verhalten bedingen würde. Interessant ist, dass Le Blanc und Andrejew selbst am $NaClO_3$ einen deutlichen Löslichkeitsunterschied zwischen dem Würfel und dem in reiner $NaClO_3$-Lösung überwachsenen Tetraeder nicht feststellen konnten[1]). (Ersterer entsteht aus reiner Mutterlauge, letzterer aus solchen, die stark mit Glaubersalz versetzt sind.) Hingegen zeigten sich Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit, woraus die Verfasser auf eine Erhöhung der Löslichkeit des Tetraeders durch den Lösungsgenossen schliessen. Das ist natürlich derselbe gewagte Schluss, wie ihn R. Schenck bezüglich der angeblichen Verschiedenheit der Dampfdrucke begangen hat. Man kann eben aus Geschwindigkeitsmessungen, solange man nichts sicheres über den Widerstand der Reaktion weiss, nicht auf das Gleichgewicht schliessen. Damit fällt natürlich auch der von Le Blanc aufgestellte Satz: Es besteht die Tendenz, den Kristall mit Flächen grösserer Löslichkeit zu umgeben. Man kann nur sagen: Es besteht die Tendenz, den Kristall mit Flächen von geringerer Wachstumsgeschwindigkeit zu umgeben. Da Auflösung und Wachstum von Kristallen, wie die Verfasser selbst an der Zitronensäure gezeigt haben, „einander völlig entsprechende Vorgänge" sind, Unterschiede in der einen Geschwindigkeit also von denselben Unterschieden in der andern begleitet werden müssen, so folgt damit auch die Übereinstimmung mit dem Satze von Becke, dass die Tendenz besteht, den Kristall mit Flächen von geringerer Lösungsgeschwindigkeit zu umgeben. Auf den ersten Blick befremdend wirkt

---

[1]) Auch R. Brauns [Chem. Mineralogie, S. 143; siehe auch A. Körbs, Zeitschr. f. Krist. **43**, 451 (1907)] berichtet über diesbezügliche Versuche, den allenfalls vorhandenen Unterschied der Löslichkeit von Würfel- und Oktaederfläche beim Kochsalz festzustellen. Diese fielen ebenfalls negativ aus.

nur die Tatsache, dass der Unterschied in den Wachstumsgeschwindigkeiten verschiedener Flächen mit steigender Übersättigung immer kleiner wird. Die Erklärung dafür ist wahrscheinlich die, dass die Kapillaritätskonstanten der einzelnen Flächen eben nicht nur vom festen Kristall, sondern auch vom umgebenden Lösungsmittel abhängig sind, somit die Dicke der damit offenbar im Zusammenhange stehenden adhärierenden Schicht δ ebenfalls, und es kann sehr gut möglich sein, dass bei weitem Abstand von der Gleichgewichtskonzentration die δ gleich sind und erst bei schwächerer Übersättigung grössere Unterschiede aufweisen. Damit wird allerdings die allgemeine Anwendbarkeit des Noyesschen Gesetzes für einen weiten Konzentrationsbereich in Frage gezogen. Nun haben zwar Bruner und Tolloczko[1]) in letzter Zeit gezeigt, dass das Gesetz (bezüglich der Auflösungsgeschwindigkeit) innerhalb der Versuchsfehler beim Kochsalz, also einem relativ leicht löslichen Salze, von $c = 0$ bis $c = C$ noch gilt; indes wird wohl niemand daran zweifeln, dass eine strenge Gültigkeit nicht statthat, wenn durch immer mehr steigenden Gehalt der Lösung an Gelöstem deren Volumen, Zähigkeit, innere Reibung usw. ganz anders geworden sind, und man überdies für eine entsprechende Konstanthaltung der Konvektionsbedingungen keinen Anhaltspunkt mehr hat.

Hatte G. Wulff die Auflösungsgeschwindigkeiten verschiedener Flächen im Gegensatz zu ihren Wachstumsgeschwindigkeiten nahezu gleich und auch Le Blanc und J. Andrejew für erstere „einander näher liegende Werte" gefunden als für letztere — Ursache davon das Auftreten von Ätzfiguren —, so findet A. Körbs[2]) an einer Reihe von Salzen mehr oder weniger grosse Unterschiede. Steinsalz, Sylvin, Kalialaun, Seignettesalz, Kalisalpeter zeichnen sich durch wenig unterschiedliche Angreifbarkeit verschiedener Flächen aus, grössere Unterschiede treten bei Weinsäure, Kupfervitriol und gelbem Blutlaugensalz auf. (Die Zahlen für letzteres stimmen nicht schlecht mit den ältern Messungen von Weber überein, Körbs findet $\{110\}:\{1\bar{1}0\}:\{011\} = 100:179:186$.) Leider beziehen sich seine Zahlen auf nicht konsequent vergleichbare Konzentrationen der Mutterlauge, und auch für Konvektion ist nicht genug Sorge getragen. Man könnte zwar meinen, dass letzterer Einfluss durch Anstellung von Parallelversuchen ausgeschaltet werden könnte. Indes ist dies nach einigen von mir angestellten Versuchen nicht der Fall. Diesen zufolge scheinen zwei Einflüsse massgebend zu sein, nämlich neben der kristallographischen Orientierung der Fläche

[1]) Krak. Akad. Ber. 1907, 672.
[2]) Zeitschr. f. Krist. **43**, 434 (1907).

auch noch die Spaltbarkeit. Ersterer Einfluss scheint sich durch genügende Erhöhung der Rührgeschwindigkeit beliebig herabdrücken zu lassen (in verdünnter Lösung!) gegen letztern dagegen hilft kein Rühren — so konnte ich bei allen von mir studierten Salzen nur am Gips (Marienglas) und am gelben Blutlaugensalz die Versuchsfehler überschreitende Unterschiede finden —, deren Kristalle besitzen aber gerade ausgezeichnete Spaltbarkeit[1]).

Ziehen wir aus allen vorstehenden Abhandlungen über das Verhalten der Kristalle das Fazit, so können wir folgendes sagen:

Die bisherigen Experimentaluntersuchungen ergeben für die Annahme einer verschiedenen Löslichkeit (resp. Dampfspannung usw.) keinen Anhaltspunkt; auch aus theoretischen Gründen ist eine solche Annahme unmöglich. Geschwindigkeitsmessungen können zur experimentellen Entscheidung dieser Frage nicht herangezogen werden, da man bisher über den chemischen Widerstand der Reaktion zu wenig weiss. Es ist im Gegenteil naheliegend, die angestellten Geschwindigkeitsmessungen als Mass für den Widerstand zu nehmen, womit eine Brücke zwischen den experimentellen Befunden und den Ideen von Sohncke und Curie geschaffen wäre (G. Wulff, loc. cit.). Bei der Sättigungskonzentration müssen wegen des herrschenden Gleichgewichtes Auflösungs- und Wachstumsgeschwindigkeit einer jeden Fläche gleich sein. Für verschiedene Flächen können dagegen diese Geschwindigkeiten ebenfalls verschieden sein. Die Beobachtung hat ergeben, dass die Unterschiede in den Wachstumsgeschwindigkeiten mit wachsender Entfernung von der Gleichgewichtskonzentration immer mehr abnehmen — dasselbe scheint auch bezüglich der Auflösungsgeschwindigkeiten der Fall zu sein, wenigstens ergibt die Auflösung in reinem Wasser (verdünnte Lösung) fast keinen Unterschied; hingegen ist die Spaltbarkeit hier von grossem Einfluss, die Spaltfläche besitzt die kleinste Auflösungsgeschwindigkeit. Alle diese Sätze gelten natürlich nur für die unter den gewählten Versuchsbedingungen stabile Form des Kristalls. Wenn z. B. bei sehr starker Übersättigung zuerst eine instabile Form ausfallen sollte — ein Fall, der wahrscheinlich vorkommt —, oder wenn man an dem Kristall künstliche, unregelmässige, muschlige Bruchflächen anbringt, dann können auch abnorme Vorgänge stattfinden (Ausheilung verletzter Kristalle). Man beachte aber, dass diese Vorgänge nicht rückgängig gemacht werden

[1]) Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass auch Bruner und Tolloczko (in letztzitierter Arbeit) in Übereinstimmung mit Körbs am Steinsalz ebenfalls fast gleiche Auflösungsgeschwindigkeit für Würfel-, Oktaeder- und Rhombendodekaeder finden.

können, sondern ein nicht aufzuhaltendes Zustreben in die Gleichgewichtsform stattfinden muss, solche Vorgänge also mit den frühern gar nicht vergleichbar sind.

Versuchsanordnung.

Die bisher angeführten Arbeiten hatten alle das Ziel, entweder die Gesetze des Auflösungs-, resp. Wachstumsvorganges als solche klar zu legen oder deren Unterschiede für verschiedene Kristallflächen festzustellen und zu erklären. Ein weiterer Schritt ist der, eine Reihe von Stoffen zu untersuchen und so vielleicht irgend welche Gesetzmässigkeiten aufzudecken. Soviel ich gefunden habe, existiert darüber nur eine einzige Arbeit von C. E. Carbonelli[1]), die mir leider im Original nicht zur Verfügung stand. Da aber, nach dem Referate zu urteilen, die Versuchsbedingungen (Messung der Auflösungsgeschwindigkeit durch strömendes Wasser) ohnedies viel zu wünschen übrig lassen, so glaube ich auch, ihre Ergebnisse (Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Löslichkeit des Salzes, dem spezifischen Gewichte usw.) übergehen zu dürfen.

Ich nahm deshalb auf Vorschlag des Herrn Prof. Dr. Rothmund diesen Gegenstand selbst nochmals in Angriff. Es schien nämlich interessant, im Anschlusse an van 't Hoffs[2]) Beobachtungen, nach welchen die Abscheidung der festen Phase aus Salzlösungen um so schwieriger erfolgt, je grösser die Wertigkeit dieses Salzes ist, auch den umgekehrten Vorgang, nämlich die Lösungsgeschwindigkeit verschiedener Salze im Zusammenhange mit ihrer Wertigkeit zu untersuchen. Nach der eben erwähnten Bemerkung van 't Hoffs sind in den Abscheidungsgeschwindigkeiten Unterschiede von einer bedeutenden Grössenordnung vorhanden. Besonders bei mehrwertigen Salzen, z. B. dem Thoriumsulfat [nach Roozeboom[3])] und dem Magnesiumoxalat [nach Kohlrausch und Mylius[4])] finden ausserordentliche Verzögerungserscheinungen statt. Roozeboom macht gelegentlich[5]) die Bemerkung, dass aus kristallisiertem $CaCl_2$-Hydrat und Wasser sehr leicht eine Kältemischung bereitet werden könne, während es bei dem $FeCl_3$-Hydrat nicht gelingt, anscheinend weil sich letzteres trotz der grossen Löslichkeit nicht schnell genug in Lösung bringen lässt.

---

[1]) Atti d. Soc. Lig. d. Sc. nat. **3**, (1892); Ref. Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 287 (1892).

[2]) Archives néerlandais [II] **6**, 471 (1901).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 198 (1890).

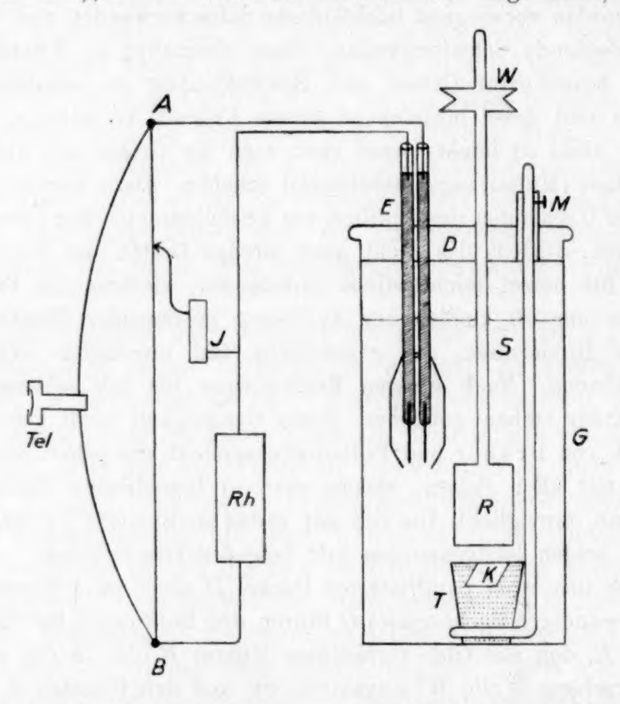
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **39/40**, 1223 (1904); Ref. Wied. Beibl. **1905**, 364.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 486 (1892).

Ich habe daher grosse Unterschiede in den zu erhaltenden Werten für die Auflösungsgeschwindigkeit verschiedener Salze erwartet und deshalb bei der Ausarbeitung der Methode nicht so sehr auf strenge Genauigkeit als auf schnelles und bequemes Arbeiten das Hauptaugenmerk gerichtet. Die Absicht, strengere Genauigkeit zu erreichen, würde nämlich mit bedeutenden Versuchskomplikationen verknüpft sein und hätte überdies nur einen geringen Wert, da die Fehler, die durch das Material selbst bedingt sind, sich nur in seltenen Fällen beseitigen lassen. Erstens wurden vorwiegend leichtlösliche Salze verwendet, und es macht schon bedeutende Schwierigkeiten, diese überhaupt in Kristallen von halbwegs brauchbarer Grösse und Beschaffenheit zu erhalten. Klare, fehlerfreie und dabei hinreichend grosse Kristalle zu züchten, ist mitunter gar nicht so leicht; meist kann man die Grösse nur auf Kosten der Reinheit (Mutterlaugeneinschlüsse) erhalten. Dazu kommt zweitens noch unter Umständen der Einfluss der kristallographischen Orientierung der Flächen, drittens das nicht ganz strenge Gelten des Noyesschen Gesetzes für derart leichtlösliche Substanzen, viertens die Fehler im Ausmessen der oft kleinen zur Auflösung gelangenden Fläche — das sind alles Hindernisse, die gegenwärtig fast unmöglich weggeräumt werden können. Nach einigen Fehlschlägen bin ich schliesslich bei einer Methode stehen geblieben, deren Genauigkeit nicht ganz die anderer, z. B. von Bruner und Tolloczko erreicht, die jedoch ein rasches Arbeiten mit allen Salzen, welche man in brauchbaren Kristallen erhalten kann, ermöglicht. Die von mir etwas modifizierte Versuchsanordnung der beiden letztgenannten gibt beigedrucktes Schema.

Durch den wohl paraffinierten Deckel D eines ca. 400 ccm fassenden, starkwandigen Becherglases G führen drei Bohrungen für die Tauchelektrode E, den aus Glas verfertigten Rührer R, der in die mit einer Rinne versehene Welle W eingekittet ist, und den Glasstab S, welcher unten mit einem Ring versehen ist, in dem der Porzellantiegel T mit reinem Schellack eingekittet ist. Durch eine Stellschraube M kann der Glasstab samt dem Tiegel nach Belieben hoch und tief gestellt werden. Von der Tauchelektrode E führen zwei Drähte zur bekannten Brückenkombination mit Messdraht AB (verwendet wurde eine von F. Köhler, Leipzig hergestellte Walzenbrücke), Telephon Tel, Induktorium J und Widerstandskasten Rh. Von einem geeigneten Kristall K wird eine passende Fläche möglichst genau ausgemessen und der Kristall sodann in Paraffin so eingebettet, dass nur die ausgemessene Fläche angegriffen werden kann. Nachdem das Glas G mit 300 ccm destilliertem Wasser (spez. Leitf. $1—2 . 10^{-6}$) gefüllt ist, wird das Ganze mit hochgestelltem

Tiegel, so dass die Kristallfläche nicht benetzt wird, in einen Thermostaten gesetzt, dessen Temperatur durch Heizung mit zwei elektrischen Lampen mittels Toluolquecksilberregulators und eines mit vier Akkumulatoren betriebenen Relais auf 25° gehalten wurde; die Temperaturschwankungen betrugen nie mehr als $^1/_{20}$°. Durch einen Heissluftmotor wird dann der Rührer in Bewegung gesetzt. Nachdem die Rührgeschwindigkeit einen konstanten Wert angenommen (bei meinen Versuchen 480 pro Minute), und das Wasser sich auf 25° angewärmt, wird der



Tiegel rasch gesenkt und von diesem Augenblicke an die Zeit mit einer Fünftelsekunden zeigenden Stoppuhr gemessen. Sie beträgt bei leichtlöslichen Salzen nur wenige Minuten, bei schwerlöslichen auch einige Stunden. Ebenso präzis lässt sich der Endpunkt bestimmen, einfach durch plötzliches Anhalten des Motorschwungrades. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung durch die vorsichtig eingesenkte Tauchelektrode bietet keine Schwierigkeit, ebenso nicht die Berechnung des Gehaltes aus der Leitfähigkeit, da man sich stets noch im Gebiete der verdünnten Lösungen befindet.

Was die Wahl der untersuchten Salze anlangt, so habe ich mich mit geringen Ausnahmen auf die Halogensalze und Sulfate beschränkt,

und zwar abgesehen von vier Fällen, wo sie geschmolzen verwendet wurden, in der Form genügend grosser, reiner und möglichst einschlussfreier Kristalle. Komplikationen treten auf durch das eventuelle Vorhandensein verschiedener Modifikationen und den verschiedenen Kristallwassergehalt. Ich hatte anfangs die Absicht, alle zu untersuchenden Salze in wasserfreiem Zustand zu verwenden. Allein ganz abgesehen von den experimentellen Schwierigkeiten, die sich bei dieser Wahl dadurch ergeben hätten, dass Versuchsmaterial in geeigneter Form sehr schwierig zu beschaffen gewesen wäre, wäre auch wegen der oft in ganz enormem Masse verschiedenen Löslichkeit der Anhydride und wegen der eventuell durch eintretende Hydratation bedingten Ungültigkeit des Noyesschen Gesetzes nach dem heutigen Stande dieser Frage die Deutung der Experimente sehr schwer, wenn nicht unmöglich gewesen. Konnte ich mich nicht darauf einlassen, für jedes Salz direkt die Gültigkeit des Noyesschen Gesetzes experimentell zu prüfen, so musste ich das Salz in jener Form nehmen, in welcher ein abnormes Verhalten am wenigsten zu befürchten war, das ist aber die Form des bei der Versuchstemperatur stabilen Hydrates. Dass nun bei dieser Wahl der Kristallwassergehalt (neben dem Kristallsystem) bekanntermassen sehr wechselt, macht diese Versuche sozusagen ungleichartig, doch scheint der gewählte Ausweg verhältnismässig immer noch der beste zu sein.

Meine erste Aufgabe war natürlich die Prüfung, ob die angewendete Versuchsmethode bezüglich ausreichender Konvektion und Reproduzierbarkeit der Versuche den an sie gestellten Anforderungen Genüge leistet. Zu diesem Behufe stellte ich einige Versuche an mit dem schwerlöslichen Gips, das auch zu dem Zwecke, um in Anschluss an die Experimente von Bruner und Tolloczko den Einfluss der Formart und der kristallographischen Orientierung der verwendeten Flächen zu studieren.

Das Äquivalentleitvermögen des $CaSO_4$ fand ich in der Literatur nur für die Temperatur von 18° bestimmt. Nach Kohlrausch und Holborn (Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig) beträgt bei 18° für

die Verdünnung:	100	200	500	1000	2000	5000
das Äquivalentleitvermögen Λ_{18°:	77·0	85·9	97·0	104·3	109·3	113·8

Bei 25° fand ich selbst in genügender Übereinstimmung damit für

die Verdünnung:	64	128	256	512	1024
das Äquivalentleitvermögen Λ_{25°:	82·4	93·9	104·7	114·6	123

Daraus ergibt sich für die durch einfache Interpolation zu erhaltende Gehaltsbestimmung folgendes Schema:

Gehalt der Lösung	$CaSO_4 . 2\,aq.$ in 300 ccm	Spez. Leitfähigkeit k_{25}
$^1/_{64}$	404·6 mg	0·001288
$^1/_{128}$	202·3 „	0·000734
$^1/_{256}$	101·2 „	0·000409
$^1/_{512}$	50·6 „	0·000224
$^1/_{1024}$	25·3 „	0·000120
$^1/_{2048}$	12·6 „	[0·000063]

In ähnlicher Weise erfolgt die Berechnung für die übrigen Salze, die Tabellen dafür werde ich aber im folgenden, um Platz zu sparen, nicht mehr anführen.

Die folgenden Tabellen geben meine Versuche wieder, und zwar bezieht sich die Auflösungskonstante $A = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$ stets, wie bereits angeführt, auf das Volumen von 300 ccm Wasser, die Temperatur 25°, eine konstante Rührgeschwindigkeit von 480 pro Minute und auf die Flächeneinheit 1 qcm. Die Zeit t ist — ausgenommen Tabelle 11 — in Minuten angegeben. Die elektrischen Leitfähigkeiten sind, wo nichts anderes angegeben, entnommen dem bekannten Werke: Leitvermögen der Elektrolyte von Kohlrausch und Holborn. Leipzig 1898.

Experimente.

Tabelle 1—12.

Diese geben meine Versuche mit $CaSO_4 . 2$ aq wieder. Für die Löslichkeit des Gips bei 25° ist der Wert 2·65 g/Liter angenommen, wie ihn auch Bruner und Tolloczko bei ihren ersten Versuchen benutzten, d.h. also 795 mg $CaSO_4 . 2$ aq auf das benutzte Wasservolumen von 300 ccm.

Tabelle 1: Die Konstante weist einen grossen Gang auf; Ursache davon ist die ungenügende Benetzung zu Beginn des Versuches. Bei den folgenden ist dieser Übelstand durch längeres vorheriges Wässern beseitigt.

Tabelle 5—8: Diese zeigen, wie schon Bruner und Tolloczko gefunden haben, die grossen Unterschiede in den Auflösungsgeschwindigkeiten zwischen Marienglas und Alabaster.

Tabelle 9 und 10: Die Konstante für die Spaltfläche ist bedeutend kleiner als für die Pyramide; parallel der Spaltfläche ist die Auflösungsgeschwindigkeit am kleinsten, für anders orientierte Flächen ist sie grösser; die Ursache liegt vielleicht zum grössten Teil in dem Eindringen des Wassers in die kapillaren Räume zwischen den einzelnen Kristallblättern[1]).

[1]) In einer nach Vollendung dieser Arbeit erschienenen Publikation von Meyer Wildermann [Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, **445** (1909)] befasst sich

Tabelle 11 u. 12: Diese Versuchsreihen zeigen, dass selbst parallele Schichten in der Spaltrichtung mitunter bedeutende, meist langsam, zuweilen aber auch sprungweise sich ändernde Lösungsgeschwindigkeiten besitzen, da mitunter trotz zunehmender Korrosion der angegriffenen Fläche die Konstante kleiner wird. Besonders der 12. Versuch, der einmal gelegentlich behufs Anwendung einer höhern Rührgeschwindigkeit angestellt wurde, zeigt ein überraschendes Resultat.

t in Min.	Spez. Leitv. k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$

Tabelle 1.

Bodenkörper: $CaSO_4.2aq$ kristallisiert (Marienglas); Herkunft unbekannt.
Fläche: Längsfläche (Fläche vollkommener Spaltbarkeit); $F = 3{\cdot}70$ qcm.

t in Min.	Spez. Leitv. k_{25}	x in mg	A_{25}
60	0·000061	12·1	0·000030
120	0·000153	33·3	0·000041
210	0·000288	68	0·000050
270	0·000379	93	0·000054
330	0·000464	118·3	0·000058
420	0·000571	170·2	0·000067

Tabelle 2.

Bodenkörper: wie in Tabelle 1.
Fläche: Längsfläche; $F = 4{\cdot}10$ qcm.

t in Min.	Spez. Leitv. k_{25}	x in mg	A_{25}
45	0·000101	21	0·000065
60	0·000134	28·5	0·000065
120	0·000259	60	0·000069
180	0·000360	88	0·000069
240	0·000448	113·5	0·000068
300	0·000532	139·5	0·000068
		Mittel	0·000068

dieser ebenfalls mit der Auflösung von $CaSO_4.2aq$ in seinen verschiedenen Formen. Er findet beim Marienglas die Auflösungsgeschwindigkeit einer Fläche senkrecht zur Spaltfläche rund fünfmal grösser als die der Spaltfläche selbst. Mehrere von mir angestellte analoge Versuche haben nun gezeigt, dass man für dieses Verhältnis von Fall zu Fall sehr verschiedene Werte bekommt. Der Grund dafür ist der, dass wegen der grossen Spaltbarkeit des Marienglases beim Zersägen senkrecht zur Spaltfläche stets ein Zerblättern des Kristalls eintritt und in die kapillaren Zwischenräume zwischen den einzelnen Kristallblättern bei der Auflösung mehr oder weniger Wasser eindringt. Die so angestellten Messungen haben also keinen Wert; ich habe es daher vorgezogen, eine andere natürliche Kristallfläche des Selenits zu untersuchen mit Vermeidung jeglichen Abschleifens oder Polierens. Der Unterschied in den beiden Auflösungsgeschwindigkeiten wird dann, obwohl immer noch unzweifelhaft vorhanden, viel geringer. Man kann also auch nicht die gegenüber der Spaltfläche ca. 3—4mal grössere Auflösungsgeschwindigkeit des Alabasters durch die ungeordnete Lage der Kriställchen und durch die verschiedene Auflösungsgeschwindigkeit ihrer Flächen erklären, wie Wildermann es tut. Der Grund dafür

Tabelle 3.

Bodenkörper: wie in Tabelle 1 und 2.
Fläche: dieselbe wie in Tabelle 2; $F = 4{\cdot}10$ qcm.

t in Min.	Spez. Leitv. k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft}\log\frac{C}{C-x}$
30	0·000077	15·5	0·000070
60	0·000146	31·5	0·000071
120	0·000261	60·5	0·000070
180	0·000339	82	0·000066
285	0·000436	109·6	0·000065
			Mittel 0·000068

Tabelle 4.

Bodenkörper: wie in Tabelle 1, 2 und 3.
Fläche: dieselbe wie in Tabelle 2 und 3; $F = 4{\cdot}10$ qcm.

45	0·000088	18·1	0·000054
60	0·000115	24·2	0·000054
120	0·000210	47·2	0·000054
240	0·000369	90·3	0·000053
			Mittel 0·000053

Tabelle 5.

Bodenkörper: $CaSO_4 . 2$aq, Alabaster.
Fläche: $F = 3{\cdot}57$ qcm.

15	0·000083	17	0·00017$_6$
30	0·000156	34	0·00017$_7$
45	0·000241	55	0·00019$_3$
60	0·000320	77	0·00020$_2$
90	0·000462	118	0·00021$_8$
120	0·000603	161	0·00023$_0$

Des Ganges in der Konstanten wegen für Berechnung eines Mittelwertes unbrauchbar.

Tabelle 6.

Bodenkörper: wie in Tabelle 5.
Fläche: dieselbe wie in Tabelle 5; $F = 3{\cdot}57$ qcm.

15	0·000105	22	0·00022$_8$
30	0·000195	43·5	0·00022$_8$
45	0·000276	65	0·00023$_1$
60	0·000360	88	0·00023$_8$
			Mittel 0·00023$_5$

---

ist vielmehr der, dass das Wasser bei allen Kristallaggregaten eben nicht nur löst, d. h. die Molekel dem Kristallverbande entreisst, sondern auch das Aggregat als solches zerstört, wodurch Oberflächenvergrösserung eintritt. Aus diesem Grunde darf man daher auch nur Kristallflächen untersuchen und keine Aggregate oder komprimierte Kristallpulver.

Tabelle 7.

Bodenkörper: $CaSO_4.2aq$, Alabaster (andere Sorte als in Tabelle 5 und 6).
Fläche: F = 3·35 qcm.

t in Min.	Spez. Leitv. k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$
15	0·000100	20·7	0.00023_3
30	0·000196	43·8	0.00024_7
45	0·000276	64·8	0.00024_7
60	0·000351	85	0.00024_5
		Mittel	0.00024_3

Tabelle 8.

Bodenkörper: } dieselben, wie in Tabelle 7.
Fläche: }

t in Min.	Spez. Leitv. k_{25}	x in mg	A_{25}
15	0·000101	21·1	0.00023_3
30	0·000192	42·8	0.00024_1
45	0·000274	64·3	0.00024_3
60	0·000354	85	0.00024_5
		Mittel	0.00024_1

Tabelle 9.

Bodenkörper: Gipskristall von Kansas.
Fläche: Grundpyramide; F = 2·21 qcm.

t in Min.	Spez. Leitv. k_{25}	x in mg	A_{25}
30	0·000085	15·3	0.00012_7
60	0·000154	33·7	0.00014_6
90	0·000211	47·5	0.00013_5
122	0·000268	62·6	0.00013_2
150	0·000319	76·5	0.00013_3
		Mittel	0.00013_4

Tabelle 10.

Bodenkörper: derselbe Kristall wie in Tabelle 9.
Fläche: Längsfläche; F = 3·53 qcm.

t in Min.	Spez. Leitv. k_{25}	x in mg	A_{25}
47	0.000105_5	22·1	0.00007_5
60	0·000131	28·0	0.00007_4
240	0·000475	121·7	0.00008_5
300	0·000570	151·3	0.00008_6
360	0·000655	177·8	0.00008_6
420	0·000727	200	0.00008_5
		Mittel	0.00008_6

Tabelle 11.

Bodenkörper: Gipskristall von Kansas.
Fläche: Spaltfläche.

Zeit in Stunden	A_{25}	Zeit in Stunden	A_{25}
1	0·000085		
2	0·000085	Fläche frisch abgeschliffen.	
3	0·000082	6	0·000079
4	0.0000805_5	7	0·000076
5	0.0000795_5	8	0·000075

Zeit in Stunden	A_{25}
Fortsetzung einen Tag später; neue Lösung.	
$8^1/_2$	0·000064
$9^1/_2$	0·000068
$10^1/_2$	0·000069
$11^1/_2$	0·000071
⋮	unverändert
$14^1/_4$	0·000071
$15^1/_4$	0·000070
$16^1/_4$	0·000068
Fläche korrodiert, frisch abgeschliffen; neue Lösung.	
$16^3/_4$	0·000082
$17^1/_4$	0·000087
$17^3/_4$	0·000091

Zeit in Stunden	A_{25}
⋮	
$20^1/_4$	0·000097
$21^1/_4$	0·000097
$22^1/_4$	0·000096
$23^1/_4$	0·000095
Unterbrochen; neue Lösung.	
$23^3/_4$	0·000091
$24^1/_4$	0·000104
$24^3/_4$	0·000108
$25^1/_4$	0·000112
⋮	
$27^1/_4$	0·000114
$27^3/_4$	0·000126!!
$28^3/_4$	0·000113

Tabelle 12.

Bodenkörper: Ein Gipskristall von Kansas.
Fläche: Spaltfläche; $F = 3·53$ qcm.

t in Min.	$\frac{\text{Rot.-Geschw.}}{\text{Minute}}$	k_{25}	x in mg	$A = \frac{1}{Ft}\log\frac{C}{C-x}$
16	480	$0·000043_8$	8·6	$0·00008_5$
31	480	$0·000086_4$	17·8	$0·00009_0$
49	480	$0·000137_2$	29·5	$0·00009_5$
60	480	0·000167	36·7	$0·00009_7$
75	480	0·000202	45·1	$0·00009_6$
⋮	⋮			$A = \frac{1}{Ft}\log\frac{C-x'}{C-x}$
85	704	0·000222	50·0	
100	704	0·000257	59·6	$0·00010_7$
115	704	0·000288	68·1	$0·00010_1$
135	704	0·000323	77·6	$0·00009_3$
150	704	0·000350	85·1	$0·00009_1$

Bemerkung: Trotzdem die Rührgeschwindigkeit von 480 auf 704 steigt und die Korrosion mit der Dauer des Versuches zunimmt, ist die Konstante A zum Schluss kleiner, als sie für die geringere Rotationsgeschwindigkeit war. Die Vermutung sei ausgesprochen, dass die Mutterlaugen, aus denen diese Kristalle wuchsen, im Lauf der Zeit entweder verschiedene Lösungsgenossen oder einen in verschiedener Konzentration enthielten, die auf die Auflösbarkeit von ziemlich grossem Einfluss sein können.

Tabelle 13—16.

Versuche mit $TlCl$, $TlBr$, $PbCl_2$, $PbBr_2$.

Diese vier Salze wurden auf einem kleinen Tiegeldeckel geschmolzen, wobei die sich an der Oberfläche der Schmelze bildenden Schlacken

sorgfältigst entfernt werden müssen. Bis auf eine Fläche von 1·5 . 1·5 = 2·25 qcm wurde das Präparat mit Paraffin bedeckt und ebenfalls mit Paraffin in den Tiegel gekittet.

Die Leitfähigkeit für *TlCl* und $PbCl_2$ ist bekannt (Franke); für $PbBr_2$ bestimmte ich sie selbst, und für $TlBr_2$ berechnete ich sie aus den Beweglichkeiten. Für die Berechnung des Gehaltes der Lösung benutzte ich folgende Tabelle der spezifischen Leitvermögen:

norm.	*TlCl*	*TlBr*	$PbCl_2$	$PbBr_2$
$^1/_{2048}$	—	[0·000072]	—	—
$^1/_{1024}$	0·000143	0·000144	0·000139	0·000139
$^1/_{512}$	0·000283	0·000287	0·000265	0·000265
$^1/_{256}$	0·000559	0·000565	0·000504	0·000505

Die Löslichkeiten sind bei 25° auf 100 g H_2O:

für *TlCl*	0·385 g	(*Noyes*)	Entnommen aus Landolt-Börnsteins Tabellen.
„ *TlBr*	0·057 g	(*Abegg*)	
„ $PbCl_2$	1·08 g	(*Lichty*)	
„ $PbBr_2$	0·974 g	(*Lichty*)	

Beim $PbCl_2$ lässt der Ausdruck für *A* an Konstanz sehr viel zu wünschen übrig; die Ursache dürfte darin liegen, dass das $PbCl_2$ von der Herstellung her trotz öftern Auswaschens noch Alkalichlorid adsorbiert enthält, welches bei der Auflösung leichter in Lösung geht, daher der absteigende Gang in der Konstanten. In Ermanglung eines bessern Wertes nehme ich vorläufig für $PbCl_2$.... 0·00020 an; für die Auflösungskonstanten der vier Salze ergeben sich somit folgende Werte:

Salz	*A*	Salz	*A*
TlCl	0·00068	$PbCl_2$	0·00020
TlBr	0·00048	$PbBr_2$	0·00026

Tabelle 13.

I. Versuch.

Bodenkörper: *TlCl* geschmolzen.
Fläche: $F = 1·5 . 1·5 = 2·25$ qcm.

t in Min.	k_{25}	*x* in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$
30	0·000239	118·4	0·00069
45	0·000344	171·4	0·00068
60	0·000443	221·8	0·00068₅
75	0·000537	269·6	0·00068
90	0·000627	316·7	0·00068₅
105	0·000714	362·6	0·00068₅
		Mittel	0·00068₅

t in Min.	k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$

II. Versuch.

Bodenkörper: *TlCl* geschmolzen.

Fläche: $F = 2·25$ qcm.

t in Min.	k_{25}	x in mg	A_{25}
90	0·000612	308·8	$0·00066_7$
120	0·000794	404·8	0·00069
150	0·000969	497·2	0·00072*
		Mittel	$0·00067_5$

* Fläche stark korrodiert.

Tabelle 14.

I. Versuch.

Bodenkörper: *TlBr* geschmolzen.

Fläche: $F = 2·25$ qcm.

t in Min.	k_{25}	x in mg	A_{25}
30	0·000022	12·7	0·00050
60	0·000042	24·3	$0·00049_2$
110	0·000070	40·5	$0·00046_3$ **
		Mittel	$0·00048_5$

** Temperatur $^1/_2$ ° gesunken.

II. Versuch.

Bodenkörper: *TlBr* geschmolzen.

Fläche: $F = 2·25$ qcm.

t in Min.	k_{25}	x in mg	A_{25}
30	0·000021	12·1	$0·00047_7$
45	0·000031	17·8	$0·00047_5$
60	0·000040	23·1	$0·00046_9$
75	0·000053	30·7	$0·00048_9$
90	0·000058	33·6	$0·00047_0$
180	0·000108	62·4	$0·00048_7$
		Mittel	$0·00047_8$

Tabelle 15.

I. Versuch.

Bodenkörper: $PbCl_2$ geschmolzen.

Fläche: $F = 1·5 . 1·5 = 2·25$ qcm.

t in Min.	k_{25}	x in mg	A_{25}
15	0·000189	56·9	$0·00022_9$
20	0·000231	71·4	$0·00021_8$
25	0·000266	81·7	$0·00019_7$
30	0·000298	92·6	$0·00018_7$
		Mittel	0·00020

II. Versuch.

Bodenkörper: $PbCl_2$ geschmolzen.

Fläche: $F = 2·25$ qcm.

t in Min.	k_{25}	x in mg	A_{25}
10	0·000125	36·5	$0·00021_9$
20	0·000215	65·3	$0·00019_6$
30	0·000290	89·7	$0·00018_0$
		Mittel	0·00020

Tabelle 16.

Versuch I.

Bodenkörper: $PbBr_2$ geschmolzen.

Fläche: $F = 1.5 . 1.5 = 2.25$ qcm.

t in Min.	k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$
5	0·000057	22	0·000307
15	0·000151	59	0·000268
20	0·000197	79	0·000267
25	0·000243	98	0·000266
30	0·000294	120	0·000271
		Mittel	0·00027

II. Versuch.

Bodenkörper: $PbBr_2$ geschmolzen.

Fläche: $F = 2.25$ qcm.

t in Min.	k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$
15	0·000148	58	0·000255
30	0·000273	111	0·000252
45	0·000393	165	0·000250
60	0·000503	216	0·000247
		Mittel	0·00025

Tabelle 17.

Bodenkörper: KCl (Sylvin).

Versuch	Fläche	t in Min.	k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$
1.	1·04 qcm	2	0·001606	255	0·000493
2.	2·25 „	1½	0·00246	393	0·000465
3.	1·83 „	2	0·00276	446	0·000487
4.	1·89 „	2	0·00303	491	0·000519
5.	2·87 „	2	0·00411	674	0·000470
[6.	3·065 „	3½	0·00857	1459	0·000546]
				Mittel	0·00049

Die Löslichkeit des KCl wurde nach der Formel von Andreae: $l = 29.33 + 0.3206\,(t-4) - 0.000577\,(t-4)^2$ für die Temperatur von 25° zu 36·317 g auf 100 g H_2O berechnet. Für die Gehaltsbestimmung wurden die Werte der molekularen Leitfähigkeiten von P. Walden (nach Kohlrausch-Holborn) benutzt. Die Konstante des 6. Versuches wurde für die Berechnung des Mittels weggelassen, da nach diesem Versuche die angegriffene Fläche ohnedies stark korrodiert gefunden wurde. Das verwendete Präparat waren natürliche reine Sylvinkristalle aus Stassfurt.

Tabelle 18.

Bodenkörper: *KBr*.

Versuch	Fläche	t in Min.	k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$
1.	1·99 qcm	2	0·00347	898	0·00048$_3$
2.	2·10 „	2	0·00443	1154	0·00059$_0$
[3.	1·40 „	1	0·00247	630	0·00096]
4.	1·40 „	1	0·00153	383	0·00058$_6$
5.	2·59 „	1	0·00270	692	0·00057$_2$
6.	1·70 „	1$^1/_2$	0·00257	658	0·00055$_3$
7.	3·01 „	2	0·00594	1570	0·00056$_0$
				Mittel	0·00057

Nach Coppet beträgt die Löslichkeit des *KBr* bei 25° 67·75 g (interpoliert) [Landolt-Börnstein]. Die Leitfähigkeiten sind von Ostwald bestimmt [Kohlrausch-Holborn]. Die Konstante des 3. Versuches wurde bei der Mittelberechnung nicht berücksichtigt, da der Kristall fast zerfallen war. Das verwendete Präparat, sehr schöne und klare Würfel, hatte mir freundlicherweise Herr Dr. Oettel [Chem. Fabrik von Heyden, Radebeul-Dresden] überlassen, wofür ihm hier der Dank ausgesprochen sei.

Tabelle 19.

Bodenkörper: *KJ*.

Versuch	Fläche	t in Sek.	k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$
1.	1·36 qcm	40	0·001640	575	0·00062
2.	1·59 „	30·2	0·001463	511	0·00063$_5$
3.	1·44 „	44	0·001809	636	0·00059$_8$
				Mittel	0·00062

Die Löslichkeit bei 25° ergibt sich aus der Formel von Coppet: $l = 126{\cdot}23 + 0{\cdot}8088\,t$ (Landolt-Börnstein) zu 146·45 g. Die Leitfähigkeiten sind von Ostwald bestimmt (Kohlrausch-Holborn). Mit Berücksichtigung der ungeheuern Löslichkeit des *KJ* ist die Konstanz von A genügend. Als Präparat dienten ausgesuchte schöne Stücke von Kahlbaum, Berlin.

Tabelle 20.

Bodenkörper: *NaCl*.

Versuch	Fläche	t in Min.	k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$
1.	2·88 qcm	3	0·00536	831	0·00039
		4	0·00739	1171	0·00041
		5$^1/_2$	0·00971	1564	0·00040
		6$^1/_2$	0·01149	1880	0·00041

Versuch	Fläche	t in Min.	k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$
2.	2·12 qcm	2	0·00247	374	0·00036
		4	0·00555	862	0·00041
3.	3·52 qcm	2	0·00358	548	0·00031
		4	0·00739	1171	0·00031
		6	0·01098	1782	0·00030
4.	2·72 qcm	3	0·00409	629	0·00031
		4	0·00539	836½	0·00031
		6	0·00813	1297	0·00032
				Mittel	0·00035

Für die Löslichkeit des $NaCl$ wurde der nach den Beobachtungen von Andreae für 25° interpolierte Wert 35·92 g angenommen (Landolt-Börnstein). Die Leitfähigkeiten wurden von Walden gemessen bis zur Konzentration von $^1/_{32}$-norm.; die höhern wurden aus den Werten für 18° von Kohlrausch umgerechnet. Das verwendete Präparat stammte aus reinen $NaCl$-Platten von unbekannter Herkunft, doch war es für 3. und 4. ein anderes als für 1. und 2.

Tabelle 21.

Bodenkörper: $BaCl_2.2aq$.

Versuch	Fläche	t in Min.	k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$
1.	3·29 qcm	2	0·002050	531	0·00032
2.	2·93 „	2	0·001908	492	0·00033
3.	3·05 „	2	0·001892	488	0·00031₅
4.	5·08 „	1½	0·00243	634	0·00032₈
				Mittel	0·00032

Nach Mulder lösen 100 g H_2O bei 25° 36·9 g Anhydrid (Landolt-Börnstein). Die Leitfähigkeiten sind von Kohlrausch bei 18° bestimmt (Kohlrausch-Holborn). Aus diesen Werten wurde mit Hilfe der Temperaturformel von Deguisne die Leitfähigkeit für 25° berechnet zu:

$1000\,\eta$	k_{25}	k_{25}	
0·01	0·00107₇	0·00125₀	(Umrechnungsfaktor: 1·1607)
0·02	0·00206₆	0·00239₇	(„ 1·160)

Die zur Auflösung gelangten Kristalle waren sehr schöne, grosse, klare Tafeln, erhalten durch langsames Eindunsten der gesättigten Lösung.

Tabelle 22.

Bodenkörper: K_2SO_4.

Versuch	Fläche	t in Min.	k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$
1.	1·10 qcm	2	0·000308	55·5	0·00030
2.	0·89 „	2	0·000286	51·3	0·00035
3.	2·00 „	2	0·000611	113·4	0·00034
4.	1·03 „	$1^1/_2$	0·000263	47·5	0·00037
				Mittel	0·00034

Nach Trevor lösen 100 g H_2O bei 25° 12·04 g Anhydrid (Landolt-Börnstein). Die Leitfähigkeiten sind von Walden bestimmt.

Das verwendete Präparat waren selbst gezüchtete Kristalle, die man durch langsames Verdunsten einer gesättigten Lösung erhält. Doch bekommt man sie nicht in einer solchen Grösse, wie z. B. die Heptahydratsulfate der Schwermetalle.

Tabelle 23.

Bodenkörper: Kaliumferrocyanid, $K_4Fe(CN)_6 . 3H_2O$.

Versuch	Fläche	t in Min.	k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$
		Parallel der Spaltfläche:			
1.	3·47 qcm	2	0·001206	245	0·000160
2.	2·96 „	2	0·001055	210	0·000160
3.	2·68 „	2	0·000964	190	0·000160
[4.	2·555 „	$2^{59}/_{60}$	0·001223	$249^1/_2$	0·000149]
5.	2·93 „	$2^1/_2$	0·001265	259	0·000160
		Senkrecht zur Spaltfläche:			
6.	1·13 „	2	0·000649	122	0·00025
7.	1·39 „	2	0·000833	162	0·000266
				Mittel aus 1.—5.	0·00016
				„ „ 6.—7.	0·00026

Die Löslichkeit des Trihydrates wurde von Étard und von Thomsen bestimmt (Landolt-Börnstein). Da die Werte dieser beiden Beobachter stark voneinander abweichen, führte ich die Löslichkeitsbestimmung selbst aus. In zwei Bestimmungen wurden 10 ccm der gesättigten Lösung auf ein Liter verdünnt; diese Lösung besass ein Leitvermögen $k_{25} = 0·00356$; daraus und aus dem Gewichte von 10 ccm gesättigter Lösung (11·701 g) ergibt sich eine Löslichkeit von 32·0 g Anhydrid auf 100 g H_2O, ein Wert, der zwischen denen obiger Beobachter liegt. Beim Gelbblutlaugensalz ist die Auflösungsgeschwindigkeit der Spaltfläche bedeutend kleiner als die einer Fläche senkrecht zur Spaltfläche in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Weber

und Körbs (loc. cit.). Auch hier scheint wie beim kristallisierten Gips der Grund davon die Wirkung des kapillar eindringenden Wassers zu sein.

Tabelle 24.

Bodenkörper: $FeSO_4.7$aq.

Versuch	Fläche	t in Min.	k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$
1.	2·88 qcm	2	0·000579	160·3	$0{\cdot}00013_6$
2.	3·37 „	2	0·000653	183·9	$0{\cdot}00013_3$
3.	2·68 „	2	0·000641	179·9	$0{\cdot}00016_4$
4.	2·91 „	2	0·000691	203·1	$0{\cdot}00016_5$
5.	2·74 „	2	0·000664	187·5	$0{\cdot}00016_7$
6.	2·81 „	2	0·000641	179·9	$0{\cdot}00015_6$
7.	1·89 „	3	0·000681	193·2	$0{\cdot}00016_6$
8.	2·93 „	3	0·001041	319	$0{\cdot}00017_7$
9.	1·50 „	3	0·000471	127·4	$0{\cdot}00013_8$
10.	2·18 „	3	0·000844	247	$0{\cdot}00018_5$
				Mittelwert	0·00016

Nach den Bestimmungen von F. Fraenkel beträgt die Löslichkeit des Heptahydrates bei 25° 29·7 g Anhydrid auf 100 g H_2O (Landolt-Börnstein). Die Leitfähigkeiten sind, soviel mir bekannt, bei 25° noch nicht bestimmt worden. Für genauere Experimente müsste der Sauerstoff sorgfältig ferngehalten werden. Für meine Zwecke begnügte ich mich, sorgfältig ausgekochtes Wasser zu verwenden, und die Bestimmungen möglichst rasch auszuführen. Auf besondere Genauigkeit machen aber natürlich die folgenden Zahlen keinen Anspruch:

$1000\,\eta$	k_{25}	Λ_{25}
0·0075	0·000614	81·9
0·0139	0·001036	74·5
0·0195	0·001343	68·9
0·0244	0·001578	64·7

Der zur Auflösung gelangte Eisenvitriol von Schering-Berlin war aus anscheinend stark schwefelsaurer Lösung kristallisiert, weshalb ich obige Werte für durchwegs etwas zu hoch halte.

Tabelle 25.

Bodenkörper: $NiSO_4.7$aq.

Versuch	Fläche	t in Min.	k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$
1.	2·45 qcm	4	0·001104	326	$0{\cdot}00012_2$
[2.	2·02 „	4	0·001029	300	$0{\cdot}00013_6$]
3.	2·70 „	6	0·001425	453	$0{\cdot}00010_3$
4.	2·74 „	2	0·000651	170	$0{\cdot}00011_4$
5.	1·92 „	2	0·000414	99	$0{\cdot}00009_6$

Versuch	Fläche	t in Min.	k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$
6.	2·80 „	2	0·000692	182	0·00011₉
[7.	2·09 „	2	0·000606	156½	0·00013₇]
8.	2·10 „	1½	0·000362	84½	0·00009₈
9.	3·85 „	1½	0·000705	186½	0·00011₉
10.	2·86 „	2	0·000754	204	0·00013₀
11.	2·68 „	1½	0·000480	119	0·00010₈
12.	2·63 „	1½	0·000480	119	0·00011₀
				Mittel	0·00011

Die Löslichkeit des bei 25° stabilen Hydrates (7 aq) beträgt nach Steele und Johnson 39·6 g Anhydrid auf 100 g H_2O (Landolt-Börnstein). Die Leitfähigkeiten bei 25° sind von E. Franke bestimmt (Kohlrausch-Holborn). Das verwendete Präparat war bei den Versuchen 4, 5, 6, 8 und 9 ausgesucht schöne Kristalle von Merck, Darmstadt, bei den übrigen selbstgezüchtete Kristalle. Es ist leicht, letztere in ziemlich bedeutender Grösse zu erhalten (besonders aus einer schwach schwefelsauren Lösung), doch sind bei allen die Endflächen der säulenförmigen Kristalle schlecht ausgebildet.

Tabelle 26.

Bodenkörper: $CoSO_4 . 7aq$.

Versuch	Fläche	t in Min.	k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$
[1.	2·04 qcm	2	0·000604	158	0·00014₉]
2.	2·34 „	2	0·000540	138½	0·00011₅
		4	0·001117	333	0·00013₅
3.	1·95 „	3	0·000572	148	0·00009₇
4.	3·89 „	2	0·000924	265½	0·00013₁
5.	1·80 „	1⅔	0·000409	99	0·00012₉
6.	1·47 „	1½	0·000321	75	0·00013₂
				Mittel	0·00012₅

Die Löslichkeit des Heptahydrates bei 25° bestimmte ich selbst zu 37·8 g Anhydrid auf 100 g H_2O. Aus den Zahlen Mulders (Landolt-Börnstein) für 0, 10 und 20° würde durch Extrapolation für 25° ca. 37·1 g folgen, was mit obiger Zahl genügend übereinstimmt. Die Leitfähigkeitsmessungen für 25° stammen von E. Franke (Kohlrausch-Holborn). Die zur Auflösung verwendeten Kristalle von Merck, Darmstadt waren zwar von ziemlicher Grösse, liessen aber an Reinheit viel zu wünschen übrig, daher die grossen Differenzen in den Auflösungsgeschwindigkeiten. Ich halte obigen Mittelwert daher etwas zu hoch.

Tabelle 27.

Bodenkörper: $ZnSO_4 . 7$ aq.

Versuch	Fläche	t in Min.	k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$
1.	2·42 qcm	2	0·000766	218·5	0·00011₃
2.	2·28 „	2	0·000572	151·3	0·00008₃
3.	1·64 „	1½	0·000499	127·6	0·00009₉
4.	1·82 „	1½	0·000499	127·6	0·00008₉
5.	2·39 „	1	0·000401	95·7	0·00010₂
6.	2·30 „	1	0·000357	83·7	0·00009₀
				Mittel	0·00009₆

Nach Cohen beträgt die Löslichkeit für das zwischen — 6° und + 39° stabile Heptahydrat 57·90 g Anhydrid auf 100 g H_2O (Landolt-Börnstein). Die Leitfähigkeit ist nur für 18° bestimmt (Kohlrausch-Holborn). Um zu Leitfähigkeiten für 25° von obiger Grössenordnung zu kommen, wurden mittels einer Lösung, welche bei 18° ein k_{18} = 0·002791 aufwies und daher den durch graphische Interpolation aus den Kohlrauschschen Werten berechneten Titre 0·0528-norm. besass, Lösungen von geeigneter Verdünnung hergestellt und folgende Werte gefunden:

1000 η	k_{25}	A_{25}
0·00406	0·000409	100·7
0·00754	0·000668	88·7
0·0106	0·000870	82·1

Zur Auflösung gelangten selbstgezüchtete, klare Kristalle, welche ebenso wie die $MgSO_4 . 7$ aq-Kristalle schlecht ausgebildete Endflächen besassen.

Tabelle 28.

Bodenkörper: $MgSO_4 . 7$ aq.

Versuch	Fläche	t in Min.	k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$
1.	2·72 qcm	2	0·000777	154·5	0·00010₈
2.	2·37 „	2	0·000664	128·4	0·00010₃
3.	2·46 „	2	0·000696	135·3	0·00010₄
4.	3·05 „	2	0·000931	192·4	0·00010₂
[5.	2·03 „	1½	0·000563	106·5	0·00013₃]
6.	2·60 „	2½	0·000822	165·5	0·00009₇
				Mittel	0·00010₃

Die Löslichkeit des bei der Versuchstemperatur stabilen Heptahydrates beträgt nach den Zahlen von Loewel und Mulder interpoliert, 38·3 g Anhydrid auf 100 g H_2O (Landolt-Börnstein). Die Leitfähigkeiten bei 25° sind von Walden bestimmt. Das verwendete Präparat

waren selbstgezüchtete Kristalle, grosse klare Säulen mit schlecht ausgebildeten Endflächen.

Tabelle 29.

Bodenkörper: $CuSO_4$.5aq.

Versuch	Fläche	t in Min.	k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$
1.	2·13 qcm	2	0·000340	85·3	0·000130
		4	0·000636	177	0·000138
		6	0·000883	263·3	0·000134
2.	2·79 „	2	0·000413	105·4	0·000120
		4	0·000884	263·7	[0·000153]
3.	1·77 „	2	0·000296	$73^1/_2$	0·000133
4.	1·77 „	2	0·000297		
5.	2·59 „	3	0·000559	151·3	0·000129
				Mittel	0·00013

Nach Trevor lösen 100 g H_2O bei 25° und obigem Hydrat als Bodenkörper 22·29 g Anhydrid (Landolt-Börnstein). Die Leitfähigkeiten für 25° wurden aus den Zahlen von Kohlrausch bei 18° und den von Arrhenius bestimmten Temperaturkoeffizienten berechnet zu:

1000 η	k_{15}
0·001	0·000116
0·005	0·000465
0·01	0·000822
0·02	0·001436

Zur Auflösung gelangten selbstgezüchtete Kristalle, schöne klare, einschlussfreie Stücke, die in wenigen Tagen aus einer schwach schwefelsauren übersättigten Lösung in genügender Grösse zu erhalten sind.

Tabelle 30.

Bodenkörper: $CdSO_4 \cdot {}^8/_3$aq.

Versuch	Fläche	t in Min.	k_{25}	x in mg	$A_{25} = \frac{1}{Ft} \log \frac{C}{C-x}$
1.	1·67 qcm	$1^1/_2$	0·000296	92·9	0·000070
[2.	1·66 „	2	0·000427	141·2	0·000080]
3.	1·75 „	2	0·000391	128·0	0·000069
4.	1·73 „	$2^1/_2$	0·000441	146·4	0·000064
5.	1·79 „	1	von 0·000232 bis 0·000393	69·3 128·8	0·000063
6.	1·90 „	$2^1/_2$	0·000500	170·2	0·000069
				Mittel	0·000067

Nach Mylius und Frank beträgt die Löslichkeit des verwendeten, bei 25° stabilen Hydrates 77·0 g Anhydrid auf 100 g H_2O (Landolt-Börnstein). Die Leitfähigkeiten berechnen sich nach den für 18° be-

obachteten Werten von Wershofen und den ebenfalls von ihm bestimmten Temperaturkoeffizienten zu:

$1000\,\eta$	k_{25}	A_{25}
0·002	0·000214	107
0·005	0·000468	93·6
0·01	0·000829	82·9
[0·02	0·001427	71·4]
[0·05	0·002846	56·9]

Das verwendete Material waren grosse, glasklare Kristalle, erhalten durch langsames Eindunsten einer schwach schwefelsauren gesättigten Lösung.

Vorläufige Experimente.

Bodenkörper: Kaliumalaun,
Rubidiumalaun,
Caesiumalaun,
Thalliumalaun.

Die mit diesen vier Alaunen angestellten Versuche ergaben keine schönen Resultate, da es mir nicht gelang, von den vier bekanntlich in grossen Kristallen leicht erhältlichen Salzen hinreichend reine Stücke zu bekommen. So klar und rein die zu Beginn ausfallenden Kristalle waren, soviel Einschlüsse bekamen sie beim Weiterwachsen durch Abdunsten der Lösung. Die verhältnismässig am meisten konsistenten Stücke ergaben eine Konstante $A = 0{\cdot}00019 - 0{\cdot}00025$. Genauere Versuche werden, sobald ich bessere Kristalle erziele, folgen.

Bodenkörper: Thoriumsulfat (9 aq.).

Auch hier war es mir bisher nicht möglich, halbwegs brauchbare Kristalle zu erhalten, obwohl einige derselben seit zwei Jahren in der gesättigten Lösung wachsen; es ist dies leicht begreiflich bei der geringen Löslichkeit dieses Sulfates. Will man das Wachsen beschleunigen, etwa durch rascheres Abdunsten im Exsikkator, so bedeckt sich der ursprüngliche Kristall sofort mit vielen kleinen, und es bleibt dann nichts anderes übrig, als diese wieder wegzulösen. Es ist beim Thoriumsulfat eine noch kleinere Konstante zu erwarten als bei den Sulfaten der zweiwertigen Metalle. Wenigstens ergab schon ein Versuch mit einer fest zusammengebackenen alabasterartigen Kristallmasse, wie ich sie zufällig beim Bezug von Kahlbaum-Berlin erhielt, eine Konstante von 0·00019; daraus würde in Analogie mit Alabaster-Marienglas für einen $Th(SO_4)_2 \cdot 9$ aq. Kristall etwa der vierte Teil dieses Wertes folgen. Übrigens dürfte ich bald in der Lage sein, die Konstante auch für dieses Sulfat genau mitzuteilen.

Übersichtstabelle (31).

Wertigkeits-produkt	1. Bodenkörper	2. $A_{25} = \frac{v}{Ft} \log \frac{C}{C-c}$	3. Diff.-Koeff. $D \frac{qcm}{Tag}$	4. $\delta = \frac{D}{2\cdot3026 . 1440 . A}$	5. C in g	6. Mittlere Wertigkeit nach *van 't Hoff*
1 × 1	KJ	0·186	1·35 (*Graham*)	22 μ	146·45	1·00
„	KBr	0·171	1·57 (*Schuhmeister*)	28 μ	67·75	1·00
„	KCl	0·147	1·44 (*Graham*)	30 μ	36·32	1·00
„	$NaCl$	0·105	1·10 (*Graham*)	32 μ	35·92	1·00
„	$TlCl$	0·204	?	?	0·385	1·00
„	$TlBr$	0·144	?	?	0·057	1·00
2 × 1	$PbCl_2$	0·060	?	?	1·08	1·33
„	$PbBr_2$	0·078	?	?	0·974	1·33
„	$BaCl_2 . 2H_2O$	0·096	0·95 (*Scheffer*)	30 μ	86·9	1·33
1 × 2	K_2SO_4	0·102	0·80 (*Graham*)	24 μ	12·04	1·33
1 × 4	$K_4Fe(CN)_6 . 2H_2O$	0·048	?	?	82·0	1·43
2 × 2	$FeSO_4 . 7H_2O$	0·048	0·43 (*Graham*)	27 μ	29·7	1·39
„	$NiSO_4 . 7H_2O$	0·033	?	?	39·6	1·39
„	$CoSO_4 . 7H_2O$	0·036	?	?	37·8	1·39
„	$ZnSO_4 . 7H_2O$	0·030	0·42 (*Graham*)	42 μ	57·9	1·39
„	$MgSO_4 . 7H_2O$	0·030	0·44 (*Graham*)	44 μ	38·3	1·39
„	$CuSO_4 . 5H_2O$	0·039	0·28 (*Thovert*)	22 μ (?)	22·29	1·41
„	$CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$	0·021	0·28 (*Seits*)	40 μ	77·0	1·47
„	$CaSO_4 . 2H_2O$	0·021	?	?	0·265	1·50

Zusammenfassung.

Vorstehende Tabelle gibt eine Zusammenstellung folgender Grössen:

1. der Zusammensetzung des Salzes, geordnet nach der Wertigkeit ihrer Ionen;

2. der Auflösungskonstanten, bezogen auf 1 ccm (erhalten durch Multiplikation der frühern Werte mit 300);

3. der Diffusionskoeffizienten, soweit sie aus den Tabellen von Landolt-Börnstein gefunden werden konnten;

4. der nach der Nernstschen Formel aus dem Quotienten der vorausgehenden Zahlen berechneten Dicken der adhärierenden Schicht;

5. der Löslichkeiten bei 25°, bezogen auf 100 g H_2O, und

6. der nach der Vorschrift von van 't Hoff berechneten „mittlern Valenz" des Salzes (darüber siehe van 't Hoff: Untersuchungen über die Bildung der ozeanischen Salzablagerungen, Berl. Akad. Ber. 1907, S. 652 und van 't Hoff: Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen II. Heft, Braunschweig 1909, S. 13 u. f.).

Wie man aus der Tabelle sieht, herrscht kein Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit. Während die Löslichkeit von KCl über KBr zum KJ auf das Doppelte, bzw. Vierfache steigt, nimmt die Auflösungskonstante nur wenig (ca. 25 %) zu, und selbst die Zunahme ist vielleicht zum grössten Teile dem Umstand zuzuschreiben, dass die natürlich vorkommenden Sylvinkristalle konsistenter sind als die künstlich dargestellten der beiden andern Salze. Das schwerlösliche $TlCl$ besitzt eine grössere Auflösungskonstante als das enorm lösliche KJ, das leichtlösliche $CdSO_4 . {}^8/_3$ aq eine achtmal kleinere als das ungefähr ebenso lösliche KBr, dagegen die gleiche wie der schwerlösliche Gips usw Von einem gesetzmässigen Zusammenhang ist also nicht die Rede.

Dafür herrscht eine auffallende Beziehung zwischen Auflösungskonstante und Wertigkeitsprodukt des Salzes, wenn wir unter letzterer Grösse das Produkt der Wertigkeiten der Ionen verstehen, in die das Salz bei der Auflösung zerfällt. Man findet grosse Unterschiede in den Werten von A zwischen den 1×1 wertigen Salzen und den 2×2 wertigen, während die 1×2- und 2×1 wertigen ungefähr in der Mitte liegen. Nimmt man das Mittel aus den A-Werten für jede der drei Salzgruppen, so ergibt sich folgendes bemerkenswerte Resultat:

Wertigkeitsprodukt:	1	2	4
Auflösungskonstante:	0·16	0·08	0·034

Es gilt also in grober Annäherung die Beziehung, dass das Produkt aus Auflösungskonstante und Wertigkeitsprodukt eine Konstante ist.

In etwas anderer Weise berücksichtigt van't Hoff den Einfluss der Wertigkeit durch Einführung des Begriffes der „mittlern Valenz". Auch zwischen dieser und der Auflösungskonstanten besteht ein deutlicher Parallelismus, wie ein Vergleich der 2. und 6. Spalte ergibt. Je grösser die mittlere Valenz, um so kleiner die Auflösungsgeschwindigkeit.

Wie aus der Nernstschen Theorie erwartet werden kann, besteht zwischen der Auflösungskonstanten und dem Diffusionskoeffizienten ebenfalls ein deutlicher Zusammenhang. In der Tat besitzen die 1.1wertigen Salze grössere Diffusionskoeffizienten als die 2.2wertigen. Leider sind die von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werte wegen abweichender Temperatur und Konzentration nicht genau vergleichbar und differieren auch untereinander so stark, dass man aus den derzeit vorliegenden Daten keine zuverlässigen Schlüsse über ihre Beziehung zur Auflösungsgeschwindigkeit ziehen kann. Wäre die Beziehung dieser Zahlen zur Wertigkeit die gleiche wie bei der Auflösungsgeschwindigkeit, so müsste sich offenbar die nach der Nernstschen Formel berechnete Dicke der adhärierenden Schicht δ für alle Salze als gleich ergeben. Das scheint nun nicht der Fall zu sein; eine bestimmte Entscheidung lässt sich wegen der Unsicherheit der Daten nicht treffen. Jedenfalls ergeben sie sich von der gleichen Grössenordnung wie die, welche E. Brunner bei seinen Experimenten gefunden hat.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Rothmund für die Anregung zu dieser Arbeit und seine wertvollen Ratschläge meinen Dank auszusprechen.

Ich danke ferner der Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen für die reichliche Unterstützung, die sie vorliegender Arbeit zugewendet hat.

Prag, Phys.-chem. Inst. der K. K. deutschen Universität.
September 1909.

Die Reduktion der Nitrogruppe durch Schwefelwasserstoff.

Ein Beitrag zur Kenntnis der Katalyse.

Von

Heinrich Goldschmidt und Halfdan Larsen.

Mitgeteilt von H. Goldschmidt.

(Eingegangen am 6. 9. 09.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

Vorliegende Arbeit haben wir im Dezember 1901 begonnen, also zu einer Zeit, da die Anschauungen über das Wesen der Katalyse noch weniger geklärt, und die Arbeiten, die die Annahme von Zwischenreaktionen bei manchen katalytischen Prozessen plausibel machen, noch nicht erschienen waren. Es sollte durch Anwendung der Methoden der Reaktionskinetik gezeigt werden, dass bei einer Reaktion von zwei Stoffen, A und B, unter Zuhilfenahme eines dritten C, als Katalysator wirkenden, die Umsetzung in der Weise verläuft, dass in Wirklichkeit A und C miteinander reagieren, und B lediglich als Regenerator von C wirkt.

Die Reaktion, die hierfür geeignet erschien, war die altbekannte, zuerst von Zinin[1]) angewandte Reduktion von Nitrokörpern durch Schwefelwasserstoff:

$$RNO_2 + 3H_2S = RNH_2 + 2H_2O + 3S. \quad (1)$$

Wie schon Merz und Weith[2]) gefunden haben, ist Schwefelwasserstoff allein nicht imstande, Nitrobenzol zu reduzieren. Wir haben in Übereinstimmung mit dieser Angabe selbst nach tagelangem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Nitrobenzollösung Anilinbildung nicht nachweisen können. Sobald aber etwas Schwefelammonium zugesetzt wird, lässt sich dem Reaktionsgemisch schon nach kurzer Zeit Anilin entziehen. Dies deutet darauf hin, dass das Schwefelammonium, resp. ein anderes Sulfhydrat, als Katalysator wirkt, wie sich

---

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **27**, 149.

[2]) Zeitschr. f. Chemie 1869, 243.

auch in allen Vorschriften für Darstellung von Amidokörpern durch Reduktion von Nitrokörpern mittels Schwefelwasserstoff ein Zusatz irgend eines Alkalis angegeben findet.

Ähnlich wie in alkoholischer Lösung geht die Wirkung des Schwefelwasserstoffes auf Nitroverbindungen in wässeriger Lösung vor sich. Leitet man etwa Schwefelwasserstoff durch eine wässerige Lösung von *m*-nitrobenzolsulfosaurem Kalium, so tritt erst nach längerer Zeit eine ganz schwache Trübung von ausgeschiedenem Schwefel auf, die auf eine Reduktion hindeutet. Hat man dagegen irgendein Sulfhydrat, selbst in ganz kleiner Konzentration zugesetzt, so tritt sofort Gelbfärbung, von entstandenem Polysulfid herrührend, und nach kurzer Zeit reichliche Schwefelausscheidung auf.

Wir hatten im Beginn unserer Untersuchungen folgende Auffassung dieses Reduktionsprozesses: In der Reaktionsmischung stellen der Nitrokörper und der Schwefelwasserstoff die beiden reagierenden Stoffe A und B dar, das Sulfhydrat, resp. das HS-Ion, ist der Katalysator C. Wenn A und B direkt miteinander reagieren, wie es in der Bauschgleichung 1 zum Ausdruck kommt, so muss die Geschwindigkeit der Reduktion von der Konzentration sowohl des Nitrokörpers, wie des Schwefelwasserstoffes abhängig sein, da diese durch die Gleichung:

$$v = k \,.\, C_{NO_2} \,.\, C^n_{H_2S} \tag{2}$$

ausgedrückt werden muss.

Man könnte sich aber auch vorstellen, dass A mit C reagiert, wie es die Gleichung:

$$RNO_2 + 6HS' = RNH_2 + 2H_2O + 3S_2'' \tag{3}$$

ausdrückt. B, der Schwefelwasserstoff, regeneriert aus dem Polysulfidion S_2'' das HS'-Ion mit einer Geschwindigkeit, die gegen die der ersten Reaktion als unendlich gross angesehen werden kann. Der Vorgang ist durch die Gleichung gegeben:

$$3(S_2'' + SH_2 = 2SH' + S). \tag{4}$$

Die Geschwindigkeitsverhältnisse gestalten sich dann folgendermassen:

v, die Geschwindigkeit des ersten Vorganges, ist durch die Gleichung gegeben:

$$v = k \,.\, C_{NO_2} \,.\, C^n_{HS'} \,. \tag{5}$$

k ist die Geschwindigkeitskonstante, über den Exponenten n soll einstweilen nichts weiter ausgesagt werden.

Die Geschwindigkeit des Regenerationsprozesses, V, ist durch die Gleichung:

$$V = K . C_{S_2''} . C_{H_2S} \tag{6}$$

bestimmt, worin K die Geschwindigkeitskonstante ist. Da K im Verhältnis zu k als unendlich gross anzunehmen ist, so wird V gegen v unendlich gross bleiben, gleichgültig, welchen Wert C_{H_2S} repräsentiert, solange nur diese Grösse nicht unendlich klein wird. Die Regenerierung von SH' wird demnach auch bei variierenden Schwefelwasserstoffkonzentrationen so schnell vor sich gehen, dass $C_{HS'}$ während der Reaktion konstant bleibt, v wird demnach von der Konzentration des Schwefelwasserstoffes unabhängig. Lässt sich also nachweisen, dass die Reduktion eines Nitrokörpers mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart eines Sulfhydrates nur von der Konzentration des letztern, nicht aber von der des Schwefelwasserstoffes abhängig ist, so ist damit die beschleunigende Wirkung des Sulfhydrates in der oben gegebenen Weise zu erklären.

Über die ersten in dieser Richtung angestellten Versuche habe ich bereits 1902 auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Karlsbad berichtet[1]). Später hatte ich auf dem internationalen Chemikerkongress in Berlin 1903 Gelegenheit, über den Fortgang der Untersuchung Mitteilung zu machen[2]), und ich konnte darauf hinweisen, dass sich die Unabhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit der Nitrokörper von der Schwefelwasserstoffkonzentration experimentell zu erkennen gibt.

Wir haben die Arbeit bis zum Winter 1906 fortgesetzt; durch den Übergang des Herrn H. Larsen in eine andere Stellung musste sie indessen abgebrochen werden. Obgleich noch verschiedene Punkte unaufgeklärt geblieben sind, sollen darum die bis jetzt erhaltenen Resultate mitgeteilt werden.

1. Die Reduktionsprodukte.

In der oben gegebenen Entwicklung des Grundgedankens dieser Untersuchung ist die Gleichung für die Reduktion eines Nitrokörpers durch Schwefelwasserstoff unter der Annahme aufgestellt, dass die Reduktion bis zur Amidoverbindung verläuft. Es hat sich nun herausgestellt, dass dies nicht völlig richtig ist, wenn man mit Sulfhydraten und einem Überschuss an Schwefelwasserstoff arbeitet, so dass die Mischung schwach sauer reagiert. Unter diesen Umständen reagieren nur zwei Mol. Schwefelwasserstoff mit einem Mol. Nitrokörper, und es

[1]) Verh. d. Vers. Dtsch. Ntf. u. Ärzte, 74. Vers. 1902. 1. Hälfte 56; Z. f Elektroch. 8, 866 (1902).

[2]) Bericht über den V. internat. Kongress f. angew. Chemie 4, 588; Z. f. Elektroch. 9, 725 (1903).

entstehen, wie ich bereits 1903 mitgeteilt habe, als Hauptprodukte Hydroxylaminderivate:

$$RNO_2 + 2H_2S = RNHOH + H_2O + 2S.$$

Dies wurde an folgenden Verbindungen nachgewiesen:

a. *m*-Nitrobenzolsulfosaures Kalium.

Wird eine Lösung dieses Salzes unter Zusatz von Natriumsulfhydrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, so tritt augenblicklich eine schwache Gelbfärbung auf, und bald beginnt sich Schwefel auszuscheiden. Wird nach Beendigung der Reduktion mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, vom Schwefel abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbade eingeengt, so scheidet sich in reichlicher Menge eine weisse Kristallmasse aus. Diese bestand aus Nadeln und Würfeln. Beim Behandeln mit heissem Wasser blieben die letztern zurück. Sie schmolzen selbst über 300° noch nicht und zeigten starke Reduktionswirkung gegenüber ammoniakalischer Silberlösung. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 160° lieferte die Verbindung Schwefelsäure und *p*-Amidophenol. Danach mussten die Würfel 4-Amidophenol-2-sulfosäure, $C_6H_3\,\overset{1}{OH}\,\overset{2}{SO_3H}\,\overset{4}{NH_2}$, sein. Eine Schwefelbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0·2192 g gaben 0·2815 g $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet
S	17·63	16·93 %

Zum Vergleich wurde die Amidophenolsulfosäure nach den Angaben von Post[1]) dargestellt. Sie erwies sich in allen Eigenschaften gleich mit dem aus nitrobenzolsulfosaurem Kalium gewonnenen Körper.

Die Entstehung dieser Säure beweist, dass in dem Reaktionsgemisch die *m*-Hydroxylaminobenzolsulfosäure, $C_6H_4\,\overset{1}{SO_3H}\,\overset{3}{NHOH}$, enthalten sein musste, die entsprechend der Umwandlung von Phenylhydroxylamin in *p*-Amidophenol durch die Anwesenheit einer starken Säure in die Amidophenolsulfosäure übergeführt wird.

Diese Säure ist übrigens nicht das einzige Reaktionsprodukt. In den Mutterlaugen fand sich eine Substanz, die diazotierbar war, und deren Diazoverbindung mit Diphenylamin und Dimethylanilin Azofarbstoffe lieferten. Diese zeigten genau dieselben Färbungen, wie die aus diazotierter Metanilsäure und den entsprechenden Basen erhaltenen Kupplungsprodukte. Man muss daher Metanilsäure, $C_6H_4\,\overset{1}{SO_3H}\,\overset{3}{NH_2}$,

[1]) Lieb. Ann. **208**, 49.

als eines der weitern Reaktionsprodukte ansehen. Diese Säure ist wohl nicht erst aus der Hydroxylaminverbindung entstanden, sondern ist als ein direktes Einwirkungsprodukt von Schwefelwasserstoff auf die Nitroverbindung anzusprechen, wofür weiter unten noch Belege gegeben werden.

Wird die Lösung, in welcher die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Sulfhydrat vor sich gegangen ist, durch andauerndes Einleiten von Kohlensäure vom Schwefelwasserstoff befreit, und dann der Schwefel durch Filtration entfernt, so erhält man eine fast farblose Flüssigkeit, die ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung schon in der Kälte reduziert. Zusatz von Alkali bewirkt augenblickliche Gelbfärbung. Trägt man sie in eine Jod-Jodkaliumlösung ein und entfernt dann das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfat, so hinterbleibt eine intensiv grün gefärbte Lösung. Dies beweist, dass eine Nitrosoverbindung entstanden ist, was auf das Vorhandensein der Hydroxylaminosulfosäure in der ursprünglichen Lösung deutet. Die Gelbfärbung bei Alkalizusatz muss durch Bildung von Azoxy-, resp. Azoverbindungen aus dem Hydroxylaminkörper hervorgerufen sein.

Wird die von Schwefelwasserstoff befreite Reduktionsmischung, die unter Anwendung von Kaliumsulfhydrat erhalten wurde, im Vakuum eingeengt, so färbt sie sich gelb und zeigt keine reduzierenden Eigenschaften mehr. Es scheiden sich gelbe Kristalle aus, die der Bildungsweise und der Analyse nach das Kaliumsalz der *m*-Azoxybenzolsulfosäure sein dürften. Die mit dem bei 105° getrockneten Salz ausgeführten Analysen gaben folgende Resultate:

I. 0·2147 g gaben 0·0892 g K_2SO_4,
II. 0·3258 g gaben 0·3491 g $BaSO_4$,
III. 0·3126 g gaben 17·3 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 748 mm Druck.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{12}H_{18}N_2S_2O_7K_2$
K	18·65	—	—	18·01 %
S	—	14·35	—	14·74 „
N	—	—	6·26	6·45 „

Die Entstehung eines Azoxykörpers ist wieder ein Beweis für das Vorliegen einer Hydroxylaminverbindung.

Weitere Beweise für die Entstehung einer solchen lieferte die quantitative Bestimmung des bei der Reduktion des Nitrokörpers entstandenen Schwefels. Abgewogene Mengen nitrobenzolsulfosaures Kalium wurden bei bestimmten Temperaturen (ϑ) und unter Anwendung be-

stimmter Konzentrationen des Sulfhydrates längere Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis man auf Grund der später mitgeteilten Geschwindigkeitsmessungen sicher sein konnte, dass die Reaktion zu Ende gelaufen war. Dann wurde die Mischung mit Salzsäure unter Rückfluss gekocht, bis der Schwefel sich geballt hatte. Dieser wurde nun auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser, verdünnter Bicarbonatlösung (zur Entfernung etwa ausgeschiedener organischer Säuren) und wieder mit Wasser gewaschen und schliesslich im Vakuum über Schwefelsäure bis zu konstantem Gewicht getrocknet. In der folgenden Tabelle finden sich die Resultate gesammelt. t bedeutet die Zeit in Minuten, während welcher der Schwefelwasserstoff durchgeleitet wurde, NO_2 das Gewicht des Nitrokörpers, S das Gewicht des Schwefels und $\frac{S}{NO_2}$ die Anzahl Schwefelatome, die bei der Reduktion eines Moleküls der Nitroverbindung entstanden waren.

Tabelle 1.

ϑ	c_{NaSH}	t	NO_2	S	$\frac{S}{NO_2}$
25°	0·2	200′	6·2040	1·8314	2·22
25	0·2	400′	5·5146	1·6436	2·25
25	0·05	1380′	5·7790	1·6444	2·15
15	0·2	420′	3·4142	1·0036	2·22

Würde die Reduktion ausschliesslich nur bis zur Hydroxylaminverbindung gehen, so müsste $\frac{S}{NO_2} = 2$ sein, ginge sie bis zur Amidoverbindung, so müsste man $\frac{S}{NO_2} = 3$ finden. Da die Versuche eine dazwischenliegende Zahl ergeben haben, so ist ein Gemenge von Hydroxylamin- und Amidoverbindung als Reaktionsprodukt zu erwarten. Dadurch ist das Auftreten von Metanilsäure erklärt. Weiter ist zu bemerken, dass die Amidoverbindung offenbar gleichzeitig mit der Hydroxylaminverbindung auftritt, nicht aber als ein sekundäres Produkt. Sonst müsste die Menge des entstandenen Schwefels mit der Zeit der Einwirkung steigen, und $\frac{S}{NO_2}$ schliesslich die Zahl 3 erreichen. Dass dies aber nicht der Fall ist, geht ohne weiteres aus der Tabelle hervor. Die gleichzeitige Bildung von Amido- und Hydroxylaminkörpern ist, wie weiter unten gezeigt werden soll, nicht ohne Bedeutung für die Erkenntnis der Reaktionsphasen, durch welche die Reduktion läuft.

Wird m-Nitrobenzolsulfosäure durch Sulfhydrate allein oder Poly-

sulfide reduziert, ohne Überschuss von Schwefelwasserstoff, so geht, wie weiter unten gezeigt wird, die Reaktion vollständig bis zur Bildung des Amidokörpers[1]). Setzt man zu einer Lösung des Nitrobenzolsulfonates, die durch Sulfhydrat und Schwefelwasserstoff zu dem oben besprochenen Gemenge von viel *m*-Hydroxylaminbenzolsulfosäure und weniger Metanilsäure verwandelt ist, so viel freies Alkali, dass der Schwefelwasserstoff gebunden ist, und überlässt die Lösung sich selbst, so geht die Reaktion weiter, indem die Hydroxylaminoverbindung fast völlig in Metanilsäure übergeht. Eine Lösung, die ursprünglich 3·4826 g der Nitroverbindung enthielt, während $C_{NaSH} = 0{\cdot}2$ war, gab nach dem sukzessiven Behandeln mit Schwefelwasserstoff und Natronlauge 1·2994 g Schwefel, woraus sich das Verhältnis $\frac{S}{NO_2}$ zu 2·81 berechnet. Bei der Untersuchung der Reduktionsprodukte zeigte es sich, dass nur ganz wenig einer Silberlösung reduzierenden Substanz (Amidophenolsulfosäure) vorhanden war. Der Rest war Metanilsäure. Schwefelnatrium ist also imstande, die Hydroxylaminoverbindung weiter zu reduzieren, was Schwefelwasserstoff und Sulfhydrat zusammen nicht vermögen.

b. *m*-Nitrobenzoesaures Natrium.

Als diese Verbindung (7·56 g) mit Natriumsulfhydrat (0·2-norm.) und Schwefelwasserstoff bei 25° reduziert wurde, bildeten sich 2·7384 g Schwefel. Daraus berechnet sich das Verhältnis $\frac{S}{NO_2}$ zu 2·14. Es war also wieder die Hydroxylaminoverbindung als Hauptprodukt entstanden. Die Bildung der Hydroxylaminobenzoesäure wurde noch durch folgende Versuche nachgewiesen:

Die mit Salzsäure angesäuerte Reduktionsmischung wurde nach Entfernung des Schwefels eingedampft. Aus dem Rückstand wurde die organische Substanz mit Alkohol extrahiert, die nach dem Verjagen des Alkohols zurückbleibende Masse wurde in wenig Wasser gelöst und die Lösung nach Gattermanns Vorschrift[2]) mit sek. Natriumsulfit versetzt. Der sich ausscheidende Körper zeigte alle Eigenschaften der 5-Amidosalicylsäure $C_6H_3\overset{1}{COOH}\,\overset{2}{OH}\,\overset{5}{NH_2}$. Er reduzierte ammoniakalische Silberlösung in der Wärme und gab mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung.

---

[1]) Eine Zusammenstellung der Literatur findet sich bei K. Brand, Journ. f. prakt. Chemie [2] **74**, 449 (1906).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1850 (1893).

0·215 g brauchten bei der Titration mit $^{1}/_{10}$-norm. Natronlösung (Phenolphtaleïn als Indikator) 14·1 ccm. Berechnet 14·05 ccm.

0·2022 g gaben 16·8 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 746 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7NO_3$
N	9·33	9·15 %

Da die Amidosalicylsäure das normale Umlagerungsprodukt der *m*-Hydroxylaminobenzoesäure, $C_6H_4\overset{1}{COOH}\overset{3}{NHOH}$, ist, so ist das Vorhandensein dieser Verbindung in der Reduktionsmischung nachgewiesen. Dieser Nachweis wurde noch auf andere Weise geführt.

Die durch genügend lange Einwirkung von Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung wurde so lange mit Kohlensäure behandelt, bis der Schwefelwasserstoff völlig ausgetrieben war. Nachdem der Schwefel abfiltriert war, wurde zu der klaren Flüssigkeit so viel Benzaldehyd zugesetzt, als dem angewandten Nitrokörper entsprach. Der Benzaldehyd löste sich glatt auf, und auf Zusatz von Essigsäure fiel ein weisser Niederschlag aus, der mehrmals aus Methylalkohol umkristallisiert wurde. So resultierten farblose, zugespitzte Prismen, die sich bei etwa 180° zu zersetzen begannen und bei 209 bis 211° zu einer dunkel gefärbten Flüssigkeit schmolzen. War in der Lösung *m*-Hydroxylaminobenzoesäure vorhanden, so musste in der neuen Verbindung deren Benylidenderivat vorliegen, entstanden nach folgender Reaktionsgleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\NHOH\end{cases} + C_6H_5.CHO = H_2O + C_6H_4\begin{cases}COOH\\ \quad O\\ N\text{—}CH.C_6H_5.\end{cases}$$

Die Analysen bestätigten dies.

I. 0·2318 g gaben 0·5894 g Kohlensäure und 0·1004 g Wasser.

II. 0·3174 g gaben 16·5 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 747 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_3$
C	69·34	69·71 %
H	4·81	4·56 „
N	5·79	5·81 „

Die Benzyliden-*m*-hydroxylaminobenzoesäure wird beim Erhitzen mit Salzsäure, ihrer Formel entsprechend, in Benzaldehyd und Amidosalicylsäure gespalten. 1·45 g der Verbindung wurden im Wasserdampfstrom mit verdünnter Salzsäure erhitzt. Das Destillat wurde mit Phenylhydrazin geschüttelt, der Niederschlag, Benzylidenphenylhydrazon, wog nach dem Trocknen bis zu konstantem Gewicht 1·0894 g, berechnet 1·179 g.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation, der nicht ganz klar war, wurde filtriert, wobei 0·0592 g eines amorphen, gelblichen Körpers, der in Alkalien löslich war, auf dem Filter zurückblieben (*m*-Azoxybenzoesäure?). Das Filtrat gab, auf dem Wasserbade eingedampft, 1 g eines weissen, kristallinischen, in Wasser löslichen Rückstandes, der mit Silbernitrat eine starke Chlorreaktion gab. 0·2822 g verbrauchten bei der Titration 29·6 ccm $^1/_{10}$-norm. Natronlauge. Für salzsaure Amidosalicylsäure wären 29·8 ccm erforderlich gewesen. Von dieser Verbindung hätten 1·14 g entstehen sollen, während 1·0 g gefunden wurden.

Bei einem quantitativ ausgeführten Versuch der Darstellung der Benzyliden-*m*-hydroxylaminobenzoesäure wurden 100 ccm einer 0·2-normalen Lösung von *m*-nitrobenzoesaurem Natrium mit Schwefelwasserstoff reduziert, nach Entfernung des gelösten Schwefelwasserstoffes und des Schwefels wurde die berechnete Menge Bittermandelöl (2·12 g) zugesetzt, und nachdem Auflösung eingetreten war, wurde mit Essigsäure gefällt. Der Niederschlag wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt und bis zu konstantem Gewicht getrocknet. So wurden 2·75 g der Benzylidenverbindung erhalten gegen 4·82 g berechnet. Dies entspricht 57 % der theoretischen Menge. In dieser Ausbeute hat man nur eine untere Grenze zu sehen, da während des stundenlangen Durchleitens der Kohlensäure schon etwas Zersetzung eintritt. Man kann aus diesem Versuch deutlich sehen, dass die Hydroxylaminoverbindung das Hauptprodukt der Reduktion mit Schwefelwasserstoff ist.

c. *p*-Nitrobenzoesaures Natrium.

Die Bestimmung des bei der Schwefelwasserstoffreduktion ausgeschiedenen Schwefels ergab bei 25° unter Anwendung von 0·2-norm. Natriumsulfhydrat als Katalysator folgende Resultate, wobei NO_2 die Anzahl Gramme des wasserfreien Salzes bedeutet.

Tabelle 2.

t	NO_2	S	$\frac{S}{NO_2}$
110′	3·0258	1·0499	2·05
1100′	4·2022	1·5942	2·24

Es findet also auch hier eine Schwefelausscheidung statt, die die für die Bildung einer *p*-Hydroxylaminobenzoesäure, $C_6H_4\overset{1}{COOH}\,\overset{4}{NHOH}$, berechnete nur wenig übersteigt.

Wird zu der mit Schwefelwasserstoff reduzierten Lösung Natronlauge zugesetzt, so geht die Reduktion ebenso, wie bei der *m*-Nitrobenzolsulfosäure, weiter zur Amidoverbindung. Aus 2·4852 g Natrium-*p*-nitrobenzoat wurden auf diese Weise 1·174 g Schwefel erhalten, was dem Verhältnis $\frac{S}{NO_2} = 2{\cdot}79$ statt 3 entspricht.

Die *p*-Hydroxylaminobenzoesäure wurde auch hier mit Hilfe der Benzylidenverbindung nachgewiesen.

9·15 g der 3 Mol. Kristallwasser enthaltenden Nitroverbindung wurden mit Schwefelwasserstoff und 0·3-norm. $NaSH$ reduziert, die Flüssigkeit wurde dann in derselben Weise, wie bei der *m*-Verbindung behandelt und mit 4 g Benzaldehyd geschüttelt. Nachdem dieser in Lösung gegangen war, wurde mit Essigsäure gefällt. Der ausgeschiedene weisse Niederschlag wog 6 g, entsprechend 66 % der theoretischen Menge. Die aus Methylalkohol umkristallisierte Verbindung bildet farblose, viereckige Tafeln, die sich bei 190° zu zersetzen beginnen und bei 222° schmelzen.

0·2403 g gaben 12·8 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 762 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_3$
N	6·02	5·81 %

d. *m*-Nitrophenyltrimethylammoniumbromid, $mC_6H_4\langle^{NO_2}_{N\equiv(CH_3)_3 \cdot Br}$

Dieses Salz, sowie das entsprechende Chlorid benutzten wir zu einer Reihe von reaktionskinetischen Versuchen, um die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Nitroverbindungen zu prüfen, welche die Nitrogruppe im Gegensatz zu den Salzen nitrierter Säuren in einem Kation enthalten. Hier sei gleich das Wichtigste über Darstellung und Eigenschaften mitgeteilt. Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von W. Staedel und H. Bauer[1]) durch Erhitzen von bromwasserstoffsaurem *m*-Nitranilin mit Methylalkohol auf 100°. Das aus heissem Wasser umkristallisierte Salz hatte der Analyse zufolge die richtige Zusammensetzung.

0·253 g brauchten bei der Titration nach Mohr 9·82 ccm $^1/_{10}$-norm. Silberlösung.

0·2918 g brauchten zur Reduktion eine 66 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung entsprechende Menge Zinnchlorür.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1940 (1886).

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{18}NO_2Br$
Br	31·05	30·65 %
NO_2	17·35	17·62 „

Das Salz ist in Wasser schwer löslich, bei 25° lässt sich eine 0·0417-norm. Lösung herstellen.

Das Chlorid, aus der Lösung des Bromids durch Erwärmen mit frisch gefälltem Chlorsilber bereitet, bildet farblose Säulen.

0·3586 g brauchten bei der Titration 16·2 ccm $^1/_{10}$-norm. Silberlösung.

0·2066 g brauchten eine 57·2 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung entsprechende Zinnlösung zur Reduktion.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{13}NO_2Cl$
Cl	16·04	16·55 %
NO_2	21·22	21·45 „

Die Löslichkeit des Salzes bei 25° wurde zu 0·28-norm. gefunden.

Bei der Reduktion des Bromids mit Schwefelwasserstoff und Natriumsulfhydrat (0·02-norm.) bei 25° lieferten 2·5882 g des Salzes 0·7122 g Schwefel, wonach ein Mol. des Nitrokörpers bei der Reduktion 2·24 Atome Schwefel gibt, also wieder ungefähr dasselbe Verhältnis, wie bei den andern untersuchten Nitroverbindungen. Das Hauptprodukt der Reaktion ist also ein Salz $m\text{-}C_6H_4\langle{}^{NHOH}_{N(CH_3)_3Br}$.

Bei einem zweiten Versuch wurde so verfahren, dass wir die Reduktion nicht zu Ende laufen liessen, sondern sie nach 30′ durch Zusatz von Salzsäure unterbrachen und nun einerseits die ausgeschiedene Schwefelmenge wogen, anderseits die noch unangegriffene Quantität des Nitrokörpers durch Reduktion mit Zinnchlorür von bekannter Stärke und Zurücktitrieren mit Jodlösung bestimmten. Bei diesem Versuch, der bei 25° ausgeführt wurde, kamen 4·15 g Bromid in 800 ccm Wasser entsprechend der Normalität 0·0195 zur Verwendung, das Sulfhydrat war 0·02-norm. Die Schwefelmenge betrug 0·5522 g. Die Menge des nicht reduzierten Nitrokörpers wurde zu 2·2837 g gefunden, der ausgeschiedenen Schwefelmenge entsprachen also 1·8663 g. Das Verhältnis $\frac{S}{NO_2}$ ist danach 2·4, also wieder ungefähr derselbe Wert, wie bei vollständiger Reduktion. Man kann daraus auch sehen, dass der Überschuss an Schwefel über 2 Atome nicht erst zu Ende der Reduktion erzeugt wird, sondern schon von Anfang an auftritt[1]).

[1]) Die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung, die sich aus der Bestimmung des Nitrokörpers nach 30′ berechnet, ist 0·008 65. Vgl. Tabelle 90.

Aus dem Reduktionsgemisch die Hydroxylaminverbindung entweder als solche oder in einer Verbindung zu isolieren, wollte uns nicht gelingen. Hingegen konnten wir nachweisen, dass in der von Schwefelwasserstoff befreiten Lösung ein Körper von stark reduzierten Eigenschaften (Einwirkung auf ammoniakalische Silberlösung und Jodlösung) enthalten war. Durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure verschwand nach und nach die Fähigkeit, zu reduzieren.

e. Nitrobenzol.

Dass auch Nitrobenzol bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Sulfhydraten in analoger Weise Phenylhydroxylamin liefert, wurde durch folgenden Versuch nachgewiesen: 5 ccm Nitrobenzol wurden in einer 0·4-norm. wässerigen Lösung von Natriumsulfhydrat suspendiert und die Mischung mehrere Tage lang einem Schwefelwasserstoffstrom ausgesetzt. Es fand eine reichliche Schwefelausscheidung statt, während die Menge des Öls vermindert wurde. Nach Ausschütteln mit Äther und Verdunsten desselben hinterblieb ein Öl, das noch stark nach Nitrobenzol roch, aber reduzierende Eigenschaften zeigte. Zu der alkoholischen Lösung desselben wurde Benzaldehyd zugesetzt, wobei Benzylidenphenylhydroxylamin, $C_6H_5 . N \underset{O}{\diagdown\!\diagup} CH . C_6H_5$ entstand. Dieses schmolz zuerst bei 104°, durch Umkristallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 108—109°.

0·2246 g gaben 14·2 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 751 mm Druck.

	Gefunden	Berechet für $C_{13}H_{11}NO$
N	7·25	7·11 %

Beim Erhitzen des Körpers mit verdünnter Salzsäure im Dampfstrom ging Benzaldehyd über, während im Rückstand *p*-Amidophenol durch die Chlorkalk- und die Eisenchloridreaktion, sowie durch die Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung nachgewiesen wurde[1]).

In den Mutterlaugen, aus denen sich das Benzylidenphenylhydroxylamin ausgeschieden hatte, liess sich Anilin nachweisen. Demnach geht auch beim Nitrobenzol die Reduktion gleichzeitig zur Hydroxylamino- und zur Amidoverbindung.

---

[1]) Die Reduktion des Nitrobenzols im Schwefelwasserstoffstrom zu Phenylhydroxylamin bei Gegenwart eines Sulfhydrates wurde nach Abschluss meiner Untersuchungen von G. Willstädter und H. Kubli [Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1936 (1908)] gleichfalls beobachtet.

2. Die Löslichkeit des Schwefelwasserstoffes in Sulfhydratlösungen und das Gleichgewicht Sulfhydrat-Schwefel ⇄ Polysulfid-Schwefelwasserstoff.

Bei den reaktionskinetischen Versuchen, die weiter unten mitgeteilt werden sollen, kamen mit Schwefelwasserstoff gesättigte Sulfhydratlösungen zur Anwendung. Es war von Interesse, zu sehen, ob die Löslichkeit des Schwefelwasserstoffes durch Sulfhydratzusätze wesentlich vermindert wurde. Bekanntlich hat W. H. McLauchlan[1]) gefunden, dass die Löslichkeit dieses Gases durch Salzzusätze verschieden stark beeinflusst werde. Die hier mitgeteilten Versuche ergaben, dass innerhalb der angewandten Konzentrationen und Temperaturen, die den bei den reaktionskinetischen Versuchen angewandten entsprechen, eine solche Beeinflussung nicht zu merken ist. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass die Lösungen in viel mit Essigsäure angesäuertes Wasser eingetragen und mit $^1/_{10}$-norm. Jod titriert wurden.

Tabelle 3.

Temperatur	$NaSH$	H_2S
15°	0·1	0·132
15	0·2	0·129
25	0·1	0·104
25	0·2	0·1035
35	0·05	0·082
35	0·1	0·082
45	0·05	0·064

Die Löslichkeiten differieren auch nicht viel von den in reinem Wasser. So ist für 15° von Fauser[2]) die Löslichkeit 0·135 angegeben.

In derartigen, mit Schwefelwasserstoff gesättigten Sulfhydratlösungen ist die hydrolytische Dissociation des Sulfhydrats auf ein Minimum zurückgedrängt, wie man sich durch folgende Rechnung überzeugen kann. Die Affinitätskonstante des Schwefelwasserstoffes ist nach der letzten Bestimmung von Auerbach[3]) bei 18° gleich $0·97 . 10^{-7}$. Für 25° berechnet sich dieselbe unter Zuhilfenahme der Dissociationswärme des Körpers zu $1·1 . 10^{-7}$. Daraus findet man die hydrolytische Konstante des Salzes bei 25° unter Annahme der Affinitätskonstante des Wassers $1·3 . 10^{-14}$ zu $1·2 . 10^{-7}$. In der 0·1-norm. Lösung des Salzes ist dieses in der Konzentration 0·000 11 in Natriumhydroxyd und Schwefelwasserstoff zerfallen, in der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 600 (1903).
[2]) Landolt-Börnstein, S. 602.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 217 (1904).

hingegen, wie sie bei den reaktionskinetischen Versuchen Verwendung fanden, beträgt die Konzentration des freien Hydroxydes nur $1{\cdot}2 \,.\, 10^{-7}$, ist also praktisch gleich Null.

In den Lösungen von Natriumsulfhydrat, die wir bei unsern Messungen anwandten, war aber nur im ersten Augenblick reines Sulfhydrat zugegen. Sobald die Reduktion begonnen hat, färbt sich die Lösung gelb, ein Beweis, dass Polysulfide entstanden sind, und nach einigen Minuten, verschieden je nach der Konzentration des Sulfhydrates und des Nitrokörpers, beginnt Abscheidung von Schwefel. Es war von Interesse, die Menge Polysulfid, die in einer Sulfhydratlösung bei völliger Sättigung mit Schwefelwasserstoff existieren kann, festzustellen. Es handelt sich um das Gleichgewicht:

Polysulfid + Schwefelwasserstoff = Sulfhydrat + Schwefel,

$$Na_2S_n + H_2S = 2\,NaSH + (n-1)S.$$

Da die Konzentration des Schwefels, der Bodenkörper ist, konstant gesetzt werden kann, so ist das Gleichgewicht durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{C^2_{NaSH}}{C_{Na_2S_n} \cdot C_{H_2S}} = \frac{\left(a - \frac{2\xi}{n-1}\right)^2}{\frac{\xi}{n-1} \cdot C_{H_2S}} = K,$$

worin a die Gesamtkonzentration des Natriums, ξ die Konzentration des fällbaren Polysulfidschwefels entsprechend $(n-1)S$ bedeutet.

Die Versuche zur Feststellung dieses Gleichgewichtes wurden so ausgeführt, dass zunächst eine Natronlösung von der Konzentration a mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde. In die auf 25° erwärmte Lösung wurde ein Überschuss von reinem Schwefel eingetragen, worauf so lange Schwefelwasserstoff durchgeleitet wurde, bis die zur Titration einer abgemessenen Probe erforderliche Jodmenge konstant war (meist nach etwa 24 Stunden). Dann wurde ein grösseres Quantum der Lösung schnell in einen Messkolben filtriert, mit Salzsäure versetzt und unter Rückfluss gekocht, bis der Schwefel sich geballt hatte. Letzterer wurde abfiltriert und gewogen, wodurch ξ gefunden wurde. Die Titration mit Jod gab $a - \frac{\xi}{n-1} + C_{H_2S}$, woraus den C_{H_2S} und $a - \frac{2\xi}{n-1}$, die Konzentration des Sulfhydrates, berechnet werden. In der folgenden Zusammenstellung sind die Werte von K mitgeteilt, wie sie sich unter der Annahme, dass das Polysulfid Disulfid, Trisulfid oder Tetrasulfid sei, ergeben. Wie man sieht, stimmt die Berechnung unter der An-

nahme $n = 4$ am besten. Es ist aber auffällig, wie verhältnismässig klein die Konzentrationen des freien Schwefelwasserstoffes unter dieser Annahme ausfallen im Vergleich mit den in obiger Tabelle gegebenen Werten. Danach müsste Tetrasulfid, selbst in kleinen Mengen, die Löslichkeit des Schwefelwasserstoffes erheblich beeinflussen. In der folgenden Tabelle bedeutet ΣH_2S die Konzentration des gesamten durch Jod titrierbaren Schwefels, ξ die Konzentration des durch Säuren ausfällbaren Schwefels.

Tabelle 4.

C_{NaOH}	ΣH_2S	ξ	Na_2S_2			
			C_{NaSH}	$C_{Na_2S_2}$	C_{H_2S}	K
0·1	0·1979	0·00342	0·09316	0·00342	0·1013	25·1
0·192	0·2863	0·01211	0·1678	0·01211	0·1064	21·9
0·303	0·3900	0·0290	0·2451	0·0290	0·1160	17·9

Na_2S_3				Na_2S_4			
C_{NaSH}	$C_{Na_2S_3}$	C_{H_2S}	K	C_{NaSH}	$C_{Na_2S_4}$	C_{H_2S}	K
0·09658	0·00171	0·0996	54·8	0·09772	0·00114	0·0990	84·6
0·1799	0·00606	0·1003	53·2	0·1839	0·00404	0·0983	85·2
0·2740	0·0145	0·1015	51·0	0·2837	0·00970	0·0966	85·9

Zur Kontrolle hat später Herr Dr. M. Eckardt das Gleichgewicht von der andern Seite her untersucht, indem er in Polysulfidlösungen, die durch sukzessive Behandlung von Natronlösungen von bekanntem Gehalt mit Schwefelwasserstoff und amorphem Schwefel bereitet waren, bei 25° Schwefelwasserstoff einleitete. Nach genügend langem Einleiten wurden Proben der klaren, vom ausgefällten Schwefel getrennten gelben Lösungen einerseits mit Jod und Thiosulfat titriert, anderseits unter Rückfluss in einer Kohlensäureatmosphäre mit Salzsäure gekocht, bis sich der Schwefel geballt hatte, worauf er abfiltriert, getrocknet und gewogen wurde. Die so erhaltenen Werte stimmten nicht immer gut überein. Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten schliessen sich den oben mitgeteilten an.

Tabelle 4a.

C_{NaOH}	ΣH_2S	ξ	Na_2S_2		
			C_{NaSH}	$C_{Na_2S_2}$	C_{H_2S}
0·0995	0·1938	0·00448	0·0905	0·0045	0·0988
0·0995	0·1962	0·00394	0·0916	0·0039	0·1007
0·200	0·2878	0·0148	0·1704	0·0148	0·1026
0·200	0·2882	0·0150	0·1700	0·0150	0·1032
0·202	0·2914	0·0144	0·1732	0·0144	0·1038

Na_2S_4			$K_{Na_2S_2}$	$K_{Na_2S_4}$
C_{NaSH}	$C_{Na_2S_4}$	C_{H_2S}		
0·0965	0·0015	0·0958	18·4	64·8
0·0980	0·0013	0·0969	21·4	77·8
0·1901	0·0049	0·0928	19·7	79·5
0·1878	0·0050	0·0878	18·7	80·3
0·1924	0·0048	0·0942	20·1	81·9

Es sei indessen bemerkt, dass der Gehalt an Polysulfidschwefel bei zwei Versuchen mit 0·1-norm. *NaOH* auf 0·005 stieg, und dass die Proben mit 0·3-norm. *NaOH* stets zu hohen Schwefelgehalt (0·04 statt 0·029 nach Tabelle 4) gaben. Ich halte aber die nach dem ersten Verfahren erhaltenen Zahlen für zuverlässiger, da hierbei die Oxydation der starken Polysulfidlösungen ausgeschlossen ist. Dafür spricht auch, dass die Bestimmung des ausfällbaren Schwefels in der Reduktionsmischung einen damit übereinstimmenden Wert ergab (vgl. Seite 463). Die mit der Polysulfidkonzentration ausgeführten Berechnungen im letzten Teil werden übrigens, selbst wenn die höchsten gefundenen ξ-Werte eingesetzt werden, wenig berührt. Die numerischen Werte der Konstanten werden zwar verändert, nicht aber die Gesetzmässigkeiten, die sich aus den Rechnungen ergeben.

Aus den Versuchen geht jedenfalls deutlich hervor, dass in den Lösungen von Sulfhydrat, Polysulfid und Schwefelwasserstoff, wie sie bei den Reduktionsversuchen im Schwefelwasserstoffstrom vorhanden sind, das Polysulfid nur in verhältnismässig recht kleinen Konzentrationen enthalten ist. Nimmt man die Hauptmenge des Polysulfides als Tetrasulfid an, was durch F. W. Küsters Untersuchungen[1]) sehr wahrscheinlich gemacht ist, so wird die Polysulfidkonzentration so klein, dass man die in den Lösungen vorhandenen Sulfhydratkonzentrationen als proportional den Totalnatriumkonzentrationen ansehen kann. Dies gilt unbedingt bei sehr kleinen Natronkonzentrationen, wie wir sie z. B. bei den Versuchen mit *m*-Nitrophenyltrimethylammoniumbromid und -chlorid angewendet haben.

Hier seien noch einige Leitfähigkeitsbestimmungen mitgeteilt, deren wir bei den Versuchen über die Reduktion der *m*-Nitrobenzolsulfosäure durch Natriumsulfid und -disulfid benötigten (siehe weiter unten), und die gleichzeitig Aufschluss über die Beschaffenheit der Lösungen von Na_2S und Na_2S_2 geben. Die Natriumsulfidlösung wurde aus reinem, kohlensäurefreiem Natron durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und darauf folgendem Zusatz von so viel derselben Natronlösung, dass zwei

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 53; **44**, 431; **46**, 114.

Atome Natrium einem Atom Schwefel entsprachen, bereitet. Das Natriumdisulfid wurde aus einer derart hergestellten Natriumsulfidlösung durch Auflösen der berechneten Menge reinen Schwefels gewonnen. Das Natriumsulfhydrat wurde vor Ausführung der Leitfähigkeitsbestimmung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, um die Hydrolyse zurückzudrängen. Die Versuche sind bei 25° ausgeführt, C ist die Konzentration, l die spezifische, λ die molekulare Leitfähigkeit.

Tabelle 5.

Leitfähigkeit des Natriumhydoxydes.

C	1000 l	λ
0·3	60·86	202·8
0·2	42·05	210.3
0·15	32.24	215·0
0·1	21·88	218·8

Tabelle 6.

Leitfähigkeit des Natriumsulfhydrates.

C	100 l	λ
0·3	25·82	86·1
0·2	18·37	91·9
0·1	9·62	96·2

Tabelle 7.

Leitfähigkeit des Natriumsulfides.

C	1000 l	λ
0·15	43·93	292·9
0·075	23·01	306·8
0·05	15·47	309·8

Tabelle 8.

Leitfähigkeit des Natriumdisulfides.

C	1000 l	λ
0·3	62·03	206·8
0·15	36·14	241·0
0·075	19·29	257·3

Tabelle 8a.

Leitfähigkeit des *m*-nitrobenzolsulfosauren Natriums.

C	1000 l	λ
0·2	12·45	62·2
0·1	6·80	68·0
0·05	3·62	72·4

Aus der Leitfähigkeit des Natriumsulfides geht, wie schon Walker auf diese Weise und durch Verseifungsversuche vor längerer Zeit nachgewiesen hat, die Spaltung des Natriumsulfides in Sulfhydrat und Ätznatron deutlich hervor. Für 0·15 Ätznatron ist $\lambda = 215$, für 0·15 Sulfhydrat (interpoliert) 92·8 g, die Summe ist 307·8 g gegen 292·9 beobachtet für 0·15 Natriumdisulfid. Ebenso zeigt die Leitfähigkeit des Natriumdisulfid, dass es weitgehend zerfallen ist. Küster hat in den oben zitierten Arbeiten durch dilatometrische Versuche nachgewiesen, dass Natriumdisulfid in wässeriger Lösung zum grössten Teil in Natriumhydroxyd, Sulfhydrat und höhere Sulfide zerfallen ist, etwa im Sinne der Gleichung:

$$3 Na_2S_2 + 2 H_2O = 2 NaOH + 2 NaSH + Na_2S_4.$$

Er hat auch aus Leitfähigkeitsmessungen, die mir leider nicht zu-

gänglich waren, denselben Schluss gezogen[1]). Wie weiter unten gezeigt werden soll, muss man übrigens die Existenz von Sulfiden mit einer viel grössern Zahl von Schwefelatomen als vier oder fünf annehmen, eine Ansicht, die schon Küster als sehr wahrscheinlich ausgesprochen hat, und welche auch durch die Arbeiten von Bloch und Höhn[2]) gestützt wird.

3. Reaktionskinetische Versuche im Schwefelwasserstoffstrom.

Unsere Versuche wurden anfänglich mit Salzen der *m*-Nitrobenzolsulfosäure ausgeführt mit verschiedenen Sulfhydraten als Katalysatoren. Daran schlossen sich Versuche mit Salzen der drei Nitrobenzoesäuren und der Nitrotoluolsulfosäure, $C_6H_3 \overset{1}{SO_3H} \overset{3}{NO_3} \overset{6}{CH_3}$. Während bei diesen Verbindungen eine eigenartige Komplikation reaktionskinetischer Natur auftrat, indem die Reaktion in bezug auf den Nitrokörper nicht, wie erwartet wurde, erster, sondern höherer Ordnung war, zeigten das *m*-Nitrophenyltrimethylammoniumbromid und das entsprechende Chlorid beinahe normales Verhalten. Die in der Einleitung aufgestellte Forderung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Schwefelwasserstoffes unabhängig sein müsse, wurde von sämtlichen in dieser Richtung untersuchten Verbindungen erfüllt.

a. Versuche mit *m*-Nitrobenzolsulfosäure.

Diese Säure kam anfänglich in Form des schön kristallisierenden Kaliumsalzes, später, da sich dieses ziemlich schwer lösliche Salz bei grössern Konzentrationen zu langsam auflöste, als Natriumsalz zur Verwendung. Die analytische Bestimmung des Fortschreitens der Reaktion wurde in der Weise vorgenommen, dass die herauspipettierten Proben in verdünnte Salzsäure eingetragen und damit gekocht wurden, um den Schwefelwasserstoff zu verjagen, den Schwefel zu ballen und die entstandene Hydroxylaminverbindung umzulagern. Dann wurde eine abgemessene Menge einer sauern Zinnchlorürlösung von bekanntem Jodtiter zugesetzt und die Mischung drei Stunden lang im Kohlensäurestrom auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde durch Zurücktitrieren des unverbrauchten Zinnchlorürs mit $^1/_{10}$-norm. Jodlösung die Menge des in der Probe vorhandenen Nitrokörpers $(a-x)$ bestimmt.

Die Geschwindigkeit der Reduktion wurde in der ersten Periode der Untersuchung auf eine sehr einfache Weise bestimmt. In einer im Thermostaten befindlichen Flasche mit seitlich angesetztem Rohr

---

[1]) Chem. Zentralblatt **1902, II, 925.**

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **41, 1961** u. f. (1908).

(etwa einer Filtrierflasche) wurde ein abgemessenes Quantum reiner Natronlauge von derselben Konzentration, wie sie die Sulfhydratlösung haben sollte, mit Schwefelwasserstoff gesättigt. War dies erreicht, so wurde eine abgewogene Menge des fein gepulverten nitrobenzolsulfosauren Salzes eingetragen, der Stopfen mit dem Gaszuleitungsrohr wieder aufgesetzt und das Salz durch Umschwenken der Flasche im Thermostaten möglichst schnell zum Auflösen gebracht. Dies dauerte bei grössern Mengen des Kaliumsalzes einige Minuten, das Natriumsalz löste sich augenblicklich auf. Die Probenahmen erfolgten in der Weise, dass die Lösung mit Hilfe einer Druckvorrichtung in Pipetten von passender Grösse gepresst wurde. Die Proben wurden in Kolben mit verdünnter Salzsäure gebracht und in der oben angegebenen Weise weiter verarbeitet.

In den Tabellen bedeutet:

K-Salz, resp. *Na*-Salz *m*-nitrobenzolsulfosaures Kalium oder Natrium.

t ist die Zeit in Minuten.

a die Anzahl ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung, die der Zinnchlorürmenge entsprechen, die zur Reduktion der in einer Einzelprobe enthaltenen Menge des Nitrokörpers vor Beginn der Reaktion erforderlich sind. (6 At. Jod auf 1 Mol Nitrokörper.)

$a-x$ die ccm Jodlösung, die der nach der Zeit t vorhandenen Menge des Nitrokörpers entsprechen.

t_S ist die Zeit, nach welcher Ausscheidung von Schwefel bemerkbar wird.

k_1 ist die nach der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung berechnete Geschwindigkeitskonstante.

$k_{3/2}$ ist die nach der Gleichung für Reaktionen von der Ordnung $^3/_2$ berechnete Geschwindigkeitskonstante.

Die Temperatur (ϑ) ist nur vermerkt, wenn sie eine andere als 25° war. Ebenso finden sich nur dann Angaben über den Schwefelwasserstoffdruck, wenn er nicht dem Atmosphärendruck entspricht. Die Schwankungen des letztern kommen nicht in Betracht.

Tabelle 9.

K-Salz = 0·05-norm. *NaSH* = 0·05-norm.
a = 75 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
35	56·4	0·00354	0·0392
60	48·6	0·00314	0·0361
120	32·8	0·00304	0·0384
200	22·4	0·00262	0·0371
		Mittel	0·0377

ts = 6′.

Tabelle 10.

K-Salz = 0·05-norm. *NaSH* = 0·1-norm.
a = 75 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
16	59·6	0·0062	0·0680
31	45·2	0·0071	0·0822
60	32·0	0·0060	0·0792
120	18·8	0·0050	0·0744
		Mittel	0·0752

Tabelle 11.

K-Salz = 0·05-norm. $NaSH$ = 0·1-norm. a = 75 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/6}$
16·5	59·2	0·00623	0·0682
30	45·2	0·00733	0·0860
60	30·8	0·00661	0·0839
		Mittel	0·0794

$ts = 9^1/_2{}'$.

Diese ersten drei Reihen zeigen, dass Proportionalität zwischen der Sulfhydratkonzentration und der Geschwindigkeit besteht. Anderseits zeigt sich schon deutlich, dass man mit der Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung nicht auskommt. Die anfängliche Steigung der Konstanten k_1 ist ja durch die verhältnismässig langsame Auflösung des Kaliumsalzes, sowie auch dadurch zu erklären, dass die Lösung noch nicht mit Schwefel gesättigt ist, was einen Einfluss auf die Geschwindigkeit ausübt, wie weiter unten noch gezeigt werden wird. Hingegen deutet das Fallen der spätern k_1-Werte darauf hin, dass hier die Verhältnisse anders liegen müssen. Die folgenden Versuchsreihen mit veränderten Konzentrationen der Nitroverbindung bei konstanter Sulfhydratkonzentration zeigen dies deutlich.

Tabelle 12.

K-Salz — 0·0125-norm. $NaSH$ = 0·1.
a = 75 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
16	64·8	0·00397	0·0848
32	58·0	0·00349	0·0767
64	49·6	0·00281	0·0642
128	37·2	0·00238	0·0590

ts = ca. 52′.

Tabelle 13.

K-Salz = 0·025-norm. $NaSH$ = 0·1.
a = 75 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
16	64·4	0·00414	0·0664
30·5	53·6	0·00478	0·0758
61	40·0	0·00448	0·0766
91	32·4	0·00401	0·0724
		Mittel	0·0728

ts = ca. 20′.

Tabelle 14.

K-Salz = 0·08-norm. $NaSH$ = 0·1.
a = 120 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
16	92·4	0·0071	0·0622
31	70·0	0·0075	0·0706
60	46·6	0·0069	0·0713
		Mittel	0·0670

ts = 7′.

Tabelle 15.

Na-Salz = 0·16-norm. $NaSH$ = 0·1.
a = 96 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
9·5	73·3	0·0123	0·0760
20	58·8	0·0107	0·0694
45	29·6	0·0114	0·0890
85	15·4	0·0094	0·0880
		Mittel	0·0806

ts = 4′.

Man sieht, dass die k_1-Werte mit wachsender Nitrokonzentration bedeutend wachsen, was einer Reaktion erster Ordnung widerspricht. Die unter $k_{3/2}$ stehenden Werte zeigen eine bessere Übereinstimmung,

in der verdünntesten Versuchsreihe 12 haben aber auch sie einen starken Gang nach abwärts.

In den folgenden zwei Versuchsreihen ist an Stelle von reinem Natriumsulfhydrat eine Lösung von Natriumdisulfid angewandt, die vorher durch Schwefelwasserstoffeinleiten so weit, als es das oben (siehe Abschnitt 2) besprochene Gleichgewicht es erlaubt, zersetzt war.

Tabelle 16.

K-Salz = 0·05-norm. Na_2S_2 = 0·1-norm.
a = 75 ccm.

t	$a-x$	k_2	$k_{3/2}$
17	41·2	0·0153	0·1838
31	28·4	0·0136	0·1804
60	14·0	0·0121	0 1960
		Mittel:	0·187

Tabelle 17.

K-Salz = 0·05-norm. Na_2S_2 = 0·05-norm.
a = 75 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
16	59·2	0·0064	0·0704
31	45·6	0·0070	0·0916
60	29·6	0·0067	0·0882
		Mittel:	0·0834

Eine 0·1-norm. Lösung von Na_2S_2 gibt nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine ca. 0·2-norm. Lösung von $NaSH$, ebenso gibt eine 0·05-norm. Lösung des Disulfides eine fast 0·1-norm. Sulfhydratlösung. Dem entsprechen auch die Resultate der Tabellen 16 und 17, von denen die letztere nahezu dieselben k_1 und $k_{3/2}$ Werte aufweist, wie die Tabellen 10 und 11, die mit einer Sulfhydratlösung 0·1-norm. ausgeführt sind. Eine kleine Steigerung der Geschwindigkeitskonstanten ist immerhin zu merken.

Hier seien noch zwei nach derselben Versuchsanordnung angestellte Versuchsreihen mitgeteilt, bei denen an Stelle von Natriumsulfhydrat Ammoniumsulfhydrat angewandt wurde.

Tabelle 18.

K-Salz = 0·05-norm. NH_4SH = 0·2-n.
a = 75 ccm.

t	$a-x$	k_2	$k_{3/2}$
12	51·2	0·0138	0·157
22·5	34·8	0·0148	0·186
43	19·6	0·0136	0·199

t_s = 15′

Tabelle 19.

K-Salz = 0·05-norm. NH_4SH = 0·1-n.
a = 75 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
17	56·6	0·0072	0·0796
35	41·0	0·0075	0·0902
77	22·2	0·0069	0·0966

t_s = 9′

Diese Werte stimmen im grossen und ganzen mit den mit Natriumsulfhydrat erhaltenen überein. Ein vollständiges Zusammenfallen wird man nicht zu erwarten haben, da die Gleichgewichtsverhältnisse in der Lösung hier, wo ein Salz einer schwachen Säure und schwachen Base vorliegt, nicht dieselben sind, wie bei Natriumsulfhydrat.

Die unzweifelhaften Abweichungen von einem Reaktionsverlauf erster Ordnung mussten Zweifel an der Richtigkeit der analytischen Methode erwecken. Darum wurde versucht, den Fortschritt der Reaktion noch auf eine andere Weise zu bestimmen. Dies geschah durch Wägung der nach einer bestimmten Zeit ausgeschiedenen, resp. durch Säuren ausfällbaren Schwefelmenge. Wie oben (vgl. Tabelle 1) gezeigt wurde, entsprechen jedem umgesetzten Mol. eines nitrobenzolsulfosauren Salzes 2·2 Atome Schwefel. Wenn man also nach einer Anzahl Minuten den Reaktionsversuch durch Zusatz von Salzsäure unterbricht und die Schwefelmenge abfiltriert und wägt, so kann man aus deren Gewicht und dem oben angegebenen Verhältnis die Reaktionsgeschwindigkeit berechnen. Die so ausgeführten zwei Geschwindigkeitsmessungen (*K*-Salz, *NaSH* = 0·1-norm.) finden sich in Tabelle 20.

Tabelle 20.

g *K*-Salz	ccm Lösung	C_{NO_2}	t	t_s	g Salz	k_1	$k_{3/2}$
2·4766	200	0·0514	60	9	0·4236	0·00637	0·0813
3·0048	1000	0·01247	60	52	0·2764	0·00274	0·0621

Der erste Versuch entspricht in seiner Konzentration den Tabellen 10 und 11, wo man nach 60′ die k_1-Werte 0·0060, resp. 0·00661 findet ($k_{3/2}$ 0·0792, resp. 0·0839), der zweite Tabelle 12 mit k_1 0·00281, $k_{3/2}$ 0·0642 nach 64′. Diese Übereinstimmung der nach zwei ganz verschiedenen Methoden erhaltenen Werte zeigt, dass die Abweichungen von der Reaktion erster Ordnung nicht durch fehlerhafte Analyse zu erklären sind.

Das starke Fallen der Konstanten k_1 liess die Möglichkeit offen erscheinen, dass vielleicht während der Versuche die als Katalysator angenommene Substanz, das Sulfhydrat-, resp. Polysulfidion durch irgend eine Nebenreaktion eine Konzentrationseinbusse erleide. Darum wurde ein Versuch in der Weise ausgeführt, dass nitrobenzolsulfosaures Natrium 0·05-norm. (75 ccm Jodlösung in der Probe entsprechend) mit 0·1-norm.

Tabelle 21.

Na-Salz = 0·05533-norm. *NaSH* = 0·1-norm.
a = 83 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
16	59·8	0·00890	0·0946
36	40·4	0·00869	0·1024
65	26·0	0·00776	0·1029
1020	1·2	—	—
		Mittel:	0·1000

NaSH und Schwefelwasserstoff längere Zeit behandelt wurde. Nach 240′ war die Konzentration auf 0·005 33 (8 ccm Jodlösung entsprechend) gesunken. Nun wurde unter fortgesetztem Durchleiten von Schwefelwasserstoff eine neue Quantität des Nitrokörpers (der Normalität 0·05 entsprechend) eingetragen und die Geschwindigkeit der Umsetzung derselben gemessen, wie dies Tabelle 21 zeigt.

Wie man sieht, geht die Reduktion mit dem neu zugesetzten Nitrokörper sogar noch etwas schneller, als erwartet, vor sich, und bis nahezu zum völligen Verbrauch derselben. Von einem Verschwinden des Katalysators kann also keine Rede sein.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit.

Nach derselben einfachen Versuchsanordnung wie bei den oben mitgeteilten Versuchen bei 25° wurde eine Anzahl von Reihen bei andern Temperaturen (ϑ) ausgeführt.

Tabelle 22.
K-Salz = 0·025-norm. *NaSH* = 0·1-n.
$\vartheta = 15^0$ $a = 75$ ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
$40^1/_2$	58·8	0·0026	0·0406
90	44·8	0·0026	0·0413
170	31·0	0·0023	0·0413
		Mittel:	0·0411

$t_s = 24'$

Tabelle 23.
K-Salz = 0·025-norm. *NaSH* = 0·2-n.
$\vartheta = 15^0$ $a = 75$ ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
24·5	56·4	0·0051	0·0790
42	45·6	0·0052	0·0851
85	27·6	0·0051	0·0965
		Mittel:	0·0869

Tabelle 24.
K-Salz = 0·05-norm. *NaSH* = 0·05-n.
$\vartheta = 35^0$ $a = 75$ ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
15	61·1	0·0060	0·0608
30·2	49·4	0·0060	0·0688
55	36·8	0·0056	0·0696
90	27·2	0·0049	0·0656
		Mittel:	0·0662

$t_s = 4^1/_2'$

Tabelle 25.
K-Salz = 0·05-norm. *NaSH* = 0·1-n.
$\vartheta = 35^0$ $a = 75$ ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
8·5	59·4	0·0119	0·1304
16	47·0	0·0127	0·1472
25	36·6	0·0125	0·1544
40	27·4	0·0109	0·1464
		Mittel:	0·1446

$t_s = 6-7'$

Tabelle 26.
K-Salz = 0·05-norm. *NaSH* = 0·05-norm.
$\vartheta = 45^0$ $a = 75$ ccm

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
7·3	63·2	0·0102	0·1099
15·8	52·2	0·0100	0·1126
35	37·6	0·0086	0·1054
		Mittel:	0·1093

$t_s = 4'$

Die Proportionalität zwischen der Sulfhydratkonzentration und der Geschwindigkeitskonstante tritt auch bei den Versuchen bei 15 und 35° deutlich hervor. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion ist verhältnismässig klein und nimmt mit wachsender Temperatur ab. Wir haben, wenn wir die $k_{3|2}$ zugrunde legen, für das Intervall 15—25° $\frac{0·0749}{0·0411}$ $= 1·93$, für 24—35° $\frac{0·1446}{0·0794} = 1·83$, für 35—45° $\frac{0·1093}{0·0662} = 1·65$.

Versuche über den Einfluss der Schwefelwasserstoffkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bei den Versuchen, die mit Schwefelwasserstoff unter einem kleinern Druck als dem der Atmosphäre ausgeführt wurden, kam dieselbe Anordnung zur Anwendung, wie bei den bisher besprochenen, nur wurde statt reinen Schwefelwasserstoffes ein Gemenge desselben mit Stickstoff, das sich in einem mit starkem Kochsalzwasser abgesperrten Gasometer befand, durch die Reaktionsmischung geleitet. Das Gasgemenge wurde vor und nach dem Versuche durch Absorption des Schwefelwasserstoffes durch Alkali analysiert.

Tabelle 27.
K-Salz = 0·08-norm. $NaHS$ = 0·1-n.
$\vartheta = 25°$ 54·4 % SH_2 a = 120 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3\vert 2}$ [1]
16	98·0	0·0055	—
31	73·2	0·0069	0·0820*
60	44·8	0·0071	0·0852
		Mittel:	0·0836

$t_s = 14'$

Tabelle 28.
K-Salz = 0·08-norm. $NaSH$ = 0·1-n.
$\vartheta = 25°$ 59 % HS_2 a = 120 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3\vert 2}$ [1]
16	102·8	0·0042	—
31	70·4	0·0075	0·1062*
60	43·2	0·0074	0·0942
		Mittel:	0·1002

$t_s = 13—13\frac{1}{2}'$

Tabelle 29.
K-Salz = 0·05-norm. $NaHS$ = 0·1-n.
$\vartheta = 25°$ 37 % SH_2 a = 120 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3\vert 2}$ [1]
16	66·8	0·0033	—
31	52·0	0·0051	0·0842*
60	37·2	0·0051	0·0732
		Mittel:	0·0787

$t_s = 21'$

Tabelle 30.
K-Salz = 0·0593-norm. $NaSH$ = 0·1-n.
$\vartheta = 35°$ 43·6 % HS_2 a = 88·95 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3\vert 2}$ [1]
8	74·8	0·0094	—
16	55·8	0·0127	0·177*
25	40·8	0·0135	0·192
40	26·4	0·0132	0·187
		Mittel:	0·185

$t_s = 12'$

In diesen Versuchsreihen ist die Konzentration des Schwefelwasserstoffes entsprechend dem Partialdruck desselben in dem HS_2-N_2-Gemenge, das durch die Lösung geleitet wurde. Dies wurde auch noch

[1]) Die mit dem Sternchen bezeichneten Kolumnen der $k_{3|2}$-Werte sind nicht vom Beginn der Reaktion, sondern von der Zeit der ersten Probe ab berechnet.

durch direkte Schwefelwasserstoffbestimmungen während der Versuche nachgewiesen. Trotzdem geht die Reaktion, wenn man von den etwas stärkern Verzögerungen im ersten Intervall absieht, nicht erheblich anders, als bei den Versuchen mit sonst denselben Konzentrationsverhältnissen, aber Atmosphärendruck. Vergleicht man z. B. die Tabellen 27 und 28 mit Tabelle 14, so findet man, dass nach 60′ in den beiden erstern a von 120 auf 44·8, resp. 43·2 gefallen ist, während in Tabelle 14 $a-x$ nach derselben Zeit 46·6 ist. Auch bei den Versuchen bei 35°, Tabellen 25 und 30, herrscht trotz der verschiedenen Schwefelwasserstoffkonzentrationen recht gute Übereinstimmung, indem nach 25′ in dem einen Fall (bei Normaldruck) die Konzentrationen des Nitrokörpers auf 48·8% der ursprünglichen gesunken ist, im andern Fall (verminderter Druck) auf 45·7%. Im allgemeinen verlaufen die Reduktionen unter vermindertem Schwefelwasserstoffdrucke derartig, dass sie anfänglich etwas langsamer, später etwas schneller verlaufen, als unter Normaldruck. Man sieht dies deutlich an den Werten von $k_{3/2}$, die von der Zeit der ersten Probenahme an gerechnet sind, und die etwas grösser ausfallen, als in den unter Normaldruck ausgeführten Versuchsreihen. Dies tritt besonders in der bei 35° ausgeführten Versuchsreihe hervor. Die Ausscheidung des Schwefels tritt bei allen diesen Versuchen später auf, als bei dem unter Normaldruck, da hier das Gleichgewicht durch die kleinere Schwefelwasserstoffkonzentration zugunsten des Polysulfides verschoben ist.

Die folgenden Versuche sind unter erhöhtem Schwefelwasserstoffdruck (1020 mm) ausgeführt. Der Schwefelwasserstoff befand sich in einem Glasballon über Quecksilber, der Druck konnte durch eine Quecksilbersäule vergrössert werden. Als Reaktionsgefäss diente eine in einem Thermostaten befindliche dickwandige, mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossene Flasche, in der sich eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Natriumsulfhydratlösung befand. Das nitrobenzolsulfosaure Kalium lag eingeschmolzen in einem am Boden der Flasche befestigten, dünnwandigen Glasröhrchen, das im gegebenen Augenblick durch den Druck eines durch den Stopfen geführten, dicken Glasstabes zertrümmert werden konnte. Die zweite Bohrung des Stopfens war mit dem Schwefelwasserstoffreservoir in Verbindung, durch die dritte ging der Hals eines mit verdünnter Salzsäure gefüllten Scheidetrichters. Zunächst liessen wir unter konstantem Überdruck die Sulfhydratlösung so viel Schwefelwasserstoff absorbieren, bis sie gesättigt war. Dann wurde das Glasröhrchen zerdrückt, das Salz durch Schütteln der Flasche möglichst schnell in Lösung gebracht, und der Schwefel-

wasserstoff, der nun wieder absorbiert wurde, durch Heben des Niveaurohres unter konstantem Druck gehalten. Sollte der Versuch abgebrochen werden, so wurde das Schwefelwasserstoffreservoir durch Öffnen eines Hahnes mit der äussern Luft in Verbindung gebracht, und gleichzeitig der Hahn des Scheidetrichters geöffnet, so dass die in die Versuchsmischung einströmende Säure das Sulfhydrat zersetzte. Die weitere Verarbeitung und Analyse des Flascheninhaltes geschah in der oben beschriebenen Weise durch Verkochen und Reduktion des unverändert gebliebenen Nitrokörpers mit Zinnchlorür.

Tabelle 31.

H_2S unter 1020 mm Druck $C_{NaSH} = 0·1$ $\vartheta = 25°$.

K-Salz	a	t	t_s	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
0·05	75	48	—	38·6	0·0060	0·0735
0·05	75	60	8′	30·0	0·0066	0·0867
0·066	98·9	30	7′	61·4	0·0069	0·0699
					Mittel:	0·0767

Die Druckerhöhung hat demnach keine merkliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorgebracht, wie dies nach der eingangs entwickelten Theorie der Fall sein sollte. Die Werte für t_s, die Zeit der Schwefelausscheidung, sind bedeutend kleiner geworden, was mit der durch die vergrösserte Schwefelwasserstoffkonzentration bewirkten Verschiebung des Gleichgewichtes zuungunsten der Polysulfidkonzentration im Einklang steht.

Mit der in den bis jetzt mitgeteilten Versuchen enthaltenen Prüfung der Theorie der Schwefelwasserstoffreduktion haben wir uns nicht Genüge sein lassen. Es war namentlich ein Bedenken, das uns eine Neuprüfung mit verbesserter Veruschsanordnung notwendig erscheinen liess. Die untersuchte Reaktion verläuft nicht in einem homogenen, sondern in einem heterogenen System, da ja der Schwefelwasserstoff gasförmig der Reaktionsflüssigkeit zugeführt wird. Es war daher möglich, dass die Auflösungsgeschwindigkeit eine Rolle spielte. In der Tat zeigte es sich auch, dass wenigstens bei rascher verlaufenden Reduktionen die Zufuhr an Schwefelwasserstoff nicht schnell genug erfolgt, um den Verbrauch an diesem Körper zu decken. Seine Konzentration bleibt nicht konstant, sondern nimmt ab, und das Verhältnis Polysulfid—Sulfhydrat ändert sich zum Vorteil der erstern Verbindung. Erst in einer spätern Periode der Reaktion, wenn durch den Niedergang der Konzentration des Nitrokörpers die Umsetzungsgeschwindigkeit herabgesetzt wird, steigt die Schwefelwasserstoffkonzentration wieder an. Dies zeigt folgende Versuchsreihe, bei der zuerst durch eine Sulf-

hydratlösung sechs Stunden lang Schwefelwasserstoff geleitet wurde, worauf die Normalität des durch Jod und Thiosulfat titrierbaren Schwefelwasserstoffes (ΣH_2S) bestimmt wurde. Dann wurde der Nitrokörper eingetragen, und die Reduktion unter fortwährendem Schwefelwasserstoffdurchleiten vorgenommen. Von Zeit zu Zeit wurden Proben herausgeholt und ΣH_2S bestimmt.

Tabelle 32.

K-Salz = 0·05-norm.
$NaSH$ = 0·2-norm.

t	ΣSH_2
0	0·2872
16	0·2656
31	0·2528
50	0·2744
600	0·3014

Bezüglich dieses Versuches sei noch bemerkt, dass sich in der Lösung nach Ablauf der Reaktion Polysulfidschwefel in der Normalität 0·0144 fand, also in guter Übereinstimmung mit den im zweiten Teil besprochenen Gleichgewichtsverhältnissen.

Die in obigem Versuch nachgewiesene Änderung der Schwefelwasserstoffkonzentration während des Versuches[1]), die natürlich unter einer langsamer verlaufenden Reduktion nicht so stark auftreten kann, soll ja, wenn unsere Theorie richtig ist, auf die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Einfluss sein. Da es sich aber hier darum handelt, die Theorie zu beweisen, so musste die Versuchsanordnung geändert werden. Wie aber die folgenden Versuchsreihen zeigen, stimmen die nach der alten und der neuen Anordnung erzielten Werte bei gleichen Konzentrationsverhältnissen gut miteinander überein.

Verbesserte Versuchsanordnung.

Um die Auflösung des Schwefelwasserstoffes zu beschleunigen, wurde ein mit einem Rührer versehener Apparat zur Anwendung gebracht, der im wesentlichen dem weiter unten beschriebenen für Arbeiten bei höherm Druck ähnelte. Der gasdicht schliessende Rührer war mit einem Tourenzähler versehen und wurde durch einen kräftigen Elektromotor in Bewegung gesetzt. Der Schwefelwasserstoff wurde nicht durch die Flüssigkeit, sondern nur bis an ihre Oberfläche geleitet.

[1]) In Wirklichkeit ist die Abnahme des H_2S-Gehaltes während der Reaktion nicht so stark, wie es aussieht. Das Polysulfid, das in den ersten Intervallen infolge der Entstehung der Doppelverbindung mit dem Nitrokörper (siehe weiter unten) zu einer nicht unerheblichen Konzentration ansteigt, entwickelt ja weniger H_2S, als das ursprüngliche Sulfhydrat.

Die Reduktionsflasche wurde mit einer reinen Natronlauge von der Konzentration beschickt, die dem Sulfhydrat zukommen sollte, Schwefelwasserstoff wurde eine Stunde durchgeleitet, dann wurde der Rührer in Bewegung gesetzt und abermals Schwefelwasserstoff eine halbe Stunde durchgeleitet. Nun wurde die Substanz, die in ein möglichst weites Röhrchen in fein gepulvertem Zustand eingewogen war, durch eine Öffnung im Stopfen des Gefässes eingeworfen. Die Lösung trat, da an Stelle des Kaliumsalzes, dessen wir uns bei den ältern Versuchen bedienten, das leichtlösliche Natrium-*m*-nitrobenzolsulfonat angewandt wurde, fast augenblicklich ein. Die Proben wurden mit Pipetten entnommen, in Salzsäure eingetragen und in üblicher Weise weiter bearbeitet. Zunächst wurde der Einfluss der Tourenzahl (TZ) untersucht, wobei mit 400 Touren in der Minute begonnen wurde, und wobei es sich zeigte, dass schon da völlig gleichmässige Verhältnisse eingetreten waren, da eine Vergrösserung der Tourenzahl keinen merkbaren Einfluss ausübte. In den Tabellen über die Versuche mit dem neuen Apparat sind die Bezeichnungsweisen dieselben wie früher, nur ist eine neue Kolonne $k'_{3/2}$ beigefügt, in welcher die Konstanten nach der Formel für Reaktion der Ordnung $^3/_2$ nicht von der Zeit 0, sondern von der Zeit der ersten Probenahme berechnet sind. Auf diese Weise ist nämlich der Einfluss ersichtlich, den das Vorhandensein des Polysulfides in seiner maximalen Konzentration ausübt. Alle Versuche beziehen sich auf 25°.

Tabelle 33.

Na-Salz = 0·1-n. $NaSH$ = 0·1-n. a = 60 ccm TZ = 400.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$k'_{3/2}$
12	47·5	0·00846	0·0652	
30	31·9	0·00915	0·0784	0·0870
60	18·9	0·00836	0·0820	0·0867
90	12·7	0·00749	0·0824	0·0852
		Mittel:	0·0770	0·0863

$t_s = 5^1/_2'$.

Tabelle 34.

Na-Salz = 0·1006-n. $NaSH$ = 0·1-n. a = 60·36 ccm TZ = 600—640.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$k'_{3/2}$
12	49·1	0·00726	0·0560	
30	32·4	0·00892	0·0764	0·0898
60	18·0	0·00871	0·0872	0·0947
90	12·6	0·00753	0·0836	0·0912
		Mittel:	0·0758	0·0906

$t_s = 5^3/_4'$.

Tabelle 35.

Na-Salz = 0·0514-n. $NaSH$ = 0·1-n. a = 30·84 ccm TZ = 600.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$k'_{3/2}$
12	25·8	0·00656	0·0684	
30	18·6	0·00742	0·0844	0·1007
60	12·5	0·00656	0·0814	0·0897
90	9·4	0·00574	0·0776	0·0824
		Mittel:	0·0787	0·0909

$t_s = 9'$.

Tabelle 36.

Na-Salz = 0·0501-n. $NaSH$ = 0·1-n. a = 30·08 ccm TZ = 600.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$k'_{3/2}$
12	25·2	0·00641	0·0680	
30	18·4	0·00712	0·0832	0·0916
60	12·8	0·00618	0·0792	0·0820
90	10·1	0·00527	0·0720	0·0725
		Mittel:	0·0756	0·0820

$t_s = 7^1/_2'$.

Tabelle 37.

Na-Salz = 0·0252-n. $NaSH$ = 0·1-n.
a = 30·24 ccm TZ = 600.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$k'_{3/2}$
12	26·6	0·00464	0·0696	
30	21·7	0·00480	0·0756	0·0800
60	16·6	0·00434	0·0736	0·0744
90	13·2	0·00400	0·0720	0·0723
		Mittel:	0·0727	0·0756

$t_s = 19'$.

Tabelle 38.

Na-Salz = 0·01252-n. $NaSH$ = 0·1-n.
a = 37·56 ccm TZ = 600.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$k'_{3/2}$
12	34·3	0·00329	0·0682	
60	25·2	0·00289	0·0660	0·0600
100	20·5	0·00263	0·0632	0·0583
150	16·9	0·00231	0·0564	0·0546

$t_s = 48'$.

Tabelle 39.

Na-Salz = 0·05062-n. $NaSH$ = 0·05-n.
a = 30·37 ccm TZ = 600.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$k'_{3/2}$
24	25·8	0·00297	0·0315	
60	20·5	0·00285	0·0322	0·0327
120	14·5	0·00268	0·0332	0·0335
180	10·8	0·00250	0·0334	0·0337
		Mittel:	0·0326	0·0333

$t_s = 6'$.

Tabelle 40.

Na-Salz = 0·04983-n. $NaSH$ = 0·05-n.
a = 29·9 TZ = 600.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$k'_{3/2}$
24	25·7	0·00274	0·0292	
60	20·4	0·00277	0·0314	0·0328
120	14·5	0·00262	0·0325	0·0334
180	10·8	0·00246	0·0330	0·0337
		Mittel:	0·0321	0·0333

$t_s = 5^1/_2{}'$.

Tabelle 41.

Na-Salz = 0·02495-n. $NaSH$ = 0·05-n.
a = 29·94 ccm TZ = 600.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$k'_{3/2}$
24	26·4	0·00227	0·0342	
60	22·1	0·00220	0·0346	0·0348
120	18·2	0·00181	0·0298	0·0286
180	14·5	0·00175	0·0308	0·0302
		Mittel:	0·0324	0·0312

$t_s = 9'$.

Tabelle 42.

Na-Salz = 0·01244-n. $NaSH$ = 0·05-n.
a = 37·35 ccm TZ = 600.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$k'_{3/2}$
24	35·0	0·00118	0·0247	
60	31·1	0·00133	0·0286	0·0313
120	26·8	0·00120	0·0270	0·0278
180	23·5	0·00112	0·0259	0·0262
		Mittel:	0·0265	0·0284

$t_s = ?$.

Da es sich auch bei der neuen Versuchsanordnung deutlich zeigte, dass in dem ersten Intervall vor dem Beginn der Schwefelausscheidung die Geschwindigkeitskonstanten kleiner ausfallen, als in den spätern, so wurden die Reduktionsversuche mit der Modifikation wiederholt, dass nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff reiner präzipitierter Schwefel zugesetzt und unter Durchleiten von Schwefelwasserstoff zwei Stunden gerührt wurde, ehe die Eintragung des Nitrokörpers erfolgte.

Versuche unter Schwefelzusatz.

Tabelle 43.

Na-Salz = 0·09993-n. $NaSH$ = 0·1-n.
a = 59·96 ccm TZ = 1000.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$\mathfrak{k}c$ [1]
12	44·6	0·01071	0·0820	0·00217
30	30·7	0·00909	0·0832	0·00230
60·2	17·8	0·00876	0·0896	0·00263
90	11·9	0·00780	0·0892	0·00264
		Mittel:	0·0860	0·00251

Tabelle 44.

Na-Salz = 0·0499-n. $NaSH$ = 0·1-n.
a = 29·94 ccm TZ = 1000.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$\mathfrak{k}c$
12	23·25	0·00915	0·1004	0·00305
30	17·2	0·00802	0·0952	0·00296
60	11·8	0·00674	0·0884	0·00279
90	8·5	0·00608	0·0872	0·00283
		Mittel:	0·0928	0·00291

[1]) Die Bedeutung der Grösse $\mathfrak{k}c$ wird später erläutert werden.

Tabelle 45.

Na-Salz = 0·047 74-n. $NaSH$ = 0·1-n.
a = 28·64 ccm. TZ = 1000.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$\mathfrak{k}c$
12	22·1	0·00938	0·1055	0·00323
30	17·4	0·00721	0·0863	0·00268
60	11·6	0·00654	0·0871	0·00276
90·5	7·9	0·00602	0·0914	0·00297
		Mittel:	0·0926	0·00291

Tabelle 46.

Na-Salz = 0·024 98-n. $NaSH$ = 0·1-n.
a = 29·98 ccm. TZ = 1000.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$\mathfrak{k}c$
12	25·1	0·00643	0·0928	0·00316
30	20·6	0·00526	0·0871	0·00280
60	15·4	0·00482	0·0834	0·00263
90	12·5	0·00450	0·0771	0·00228
130	9·7	0·00377	0·0738	0·00236
		Mittel:	0·0828	0·00265

Tabelle 47.

Na-Salz = 0·012 51-n. $NaSH$ = 0·1-n.
a = 37·53 ccm. TZ = 1000.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$\mathfrak{k}c$
15·2	31·7	0·00482	0·1034	0·00316
30·6	28·3	0·00401	0·0884	0·00268
60	23·4	0·00342	0·0794	0·00236
120	17·2	0·00282	0·0712	0·00203
215	12·2	0·00227	0·0628	0·00170

Tabelle 48.

Na-Salz = 0·0125-n. $NaSH$ = 0·1-n.
a = 37·49 ccm. TZ = 1000.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$\mathfrak{k}c$
15·2	31·7	0·00479	0·1032	0·00318
30·2	28·0	0·00420	0·0940	0·00282
60	23·3	0·00344	0·0800	0·00237
120	16·8	0·00291	0·0712	0·00210
215	12·1	0·00229	0·0632	0·00171

Tabelle 49.

Na-Salz = 0·1001-n. $NaSH$ = 0·05-n.
a = 60·06 ccm. TZ = 1000.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$\mathfrak{k}c$
12	52·5	0·00487	0·0367	0·00156
30	44·6	0·00431	0·0338	0·00146
60	34·4	0·00403	0·0336	0·00149
105	23·7	0·00385	0·0356	0·00159
129	19·9	0·00372	0·0361	0·00162
		Mittel:	0·0352	0·00154

Tabelle 50.

Na-Salz = 0·050 03-n. $NaSH$ = 0·05-n.
a = 30·02 ccm. TZ = 1000.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$\mathfrak{k}c$
24·2	24·4	0·00372	0·0404	0·00184
60	19·6	0·00309	0·0354	0·00161
120	13·5	0·00290	0·0366	0·00164
180	10·1	0·00263	0·0368	0·00160
		Mittel:	0·0372	0·00167

Tabelle 51.

Na-Salz = 0·1001-norm. $NaSH$ = 0·025-norm.
a = 60·06 ccm. TZ = 1000.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$\mathfrak{k}c$
24	53·8	0·00199	0·0149	0·00086
60	48·1	0·00161	0·0124	0·00080
100	42·5	0·00151	0·0128	0·00082
150	36·4	0·00145	0·0120	0·00077
220	29·4	0·00141	0·0124	0·00078
		Mittel:	0·0129	0·00080

Es zeigt sich also, dass der vorherige Schwefelzusatz die Umsetzungsgeschwindigkeit im ersten Intervall durchgängig erhöht.

Dies ist darauf zurückzuführen, dass von vornherein Polysulfide anwesend sind.

Die folgende Versuchsreihe ist völlig analog den Reihen 44 und

45 ausgeführt, nur ist statt des Natriumsalzes das Kaliumsalz der *m*-Nitrobenzolsulfosäure und statt Natriumsulfhydrat Kaliumsulfhydrat genommen.

Tabelle 52.

K-Salz = 0·05-norm. *KSH* = 0·1-norm.
a = 60 ccm. *TZ* = 1000.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	tc
12	47·0	0·00884	0·0970	0·00294
30	34·5	0·00801	0·0951	0·00295
60	22·5	0·00710	0·0944	0·00281
90	16·4	0·00626	0·0864	0·00287
		Mittel:	0·0932	0·00289

Die Kalium- und Natriumverbindungen verhalten sich also gleich.

Reduktion unter Zusatz von Chlornatrium.

Hier sollte der Einfluss eines gleichionigen Elektrolyten auf die Reduktionsgeschwindigkeit des *m*-nitrobenzolsulfosauren Natriums untersucht werden.

a. Versuche ohne Schwefelzusatz.

Tabelle 53.

Na-Salz = 0·0502-n. *NaSH* = 0·1-n.
NaCl = 0·5-n. *a* = 30·12 ccm.
TZ = 600.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$k'_{3/2}$
12	24·2	0·00792	(0·0860)	
30	15·8	0·00934	0·1132	0·1314
60	9·3	0·00851	0·1188	0·1272
90	6·4	0·00747	0·1160	0·1206
		Mittel:	0·1160	0·1264

$t_s = 8^1/_2{}'$.

Tabelle 54.

Na-Salz = 0·01255-n. *NaSH* = 0·1-n.
NaCl = 0·5-n. *a* = 37·65 ccm.
TZ 600—700.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$k'_{3/2}$
12	35·1	0·00259	(0·0532)	
30	28·8	0·00388	0·0860	0·1068
60	21·2	0·00416	0·1056	0·1105
90	17·4	0·00372	0·0936	0·1000
		Mittel:	0·0951	0·1058

$t_s = 50'$.

b. Versuche mit Schwefelzusatz.

Tabelle 55.

Na-Salz = 0·0501-n. *NaSH* = 0·1-n.
NaCl = 0·5-n. *a* = 30·06 ccm.
TZ = 1000.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
12	21·3	0·01451	0·1404
30	13·4	0·01169	0·1484
60	7·9	0·00967	0·1416
90	4·9	0·00875	0·1468
		Mittel:	0·1443

Tabelle 56.

Na-Salz = 0·05022-n. *NaSH* = 0·1-n.
NaCl = 0·25-n. *a* = 60·26 ccm.
TZ = 1000.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
12	43·9	0·01063	0·1176
30·2	30·0	0·00974	0·1232
62	18·8	0·00800	0·1136
90	13·3	0·00718	0·1110
		Mittel:	0·1166

Der Zusatz von Chlornatrium bewirkt demnach eine ganz bedeutende Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit.

Reduktion unter erhöhtem Schwefelwasserstoffdruck.

Um die Reduktionsversuche unter erhöhtem Druck des Schwefelwasserstoffes, wie sie in Tabelle 31 angegeben sind, eingehender studieren zu können, wurde ein Apparat angewandt, der im wesentlichen von Herrn Dr. Moritz Eckardt konstruiert war. Der Schwefelwasserstoff wurde in einem Kippschen Apparat *K* (Fig. 1) aus Schwefeleisen

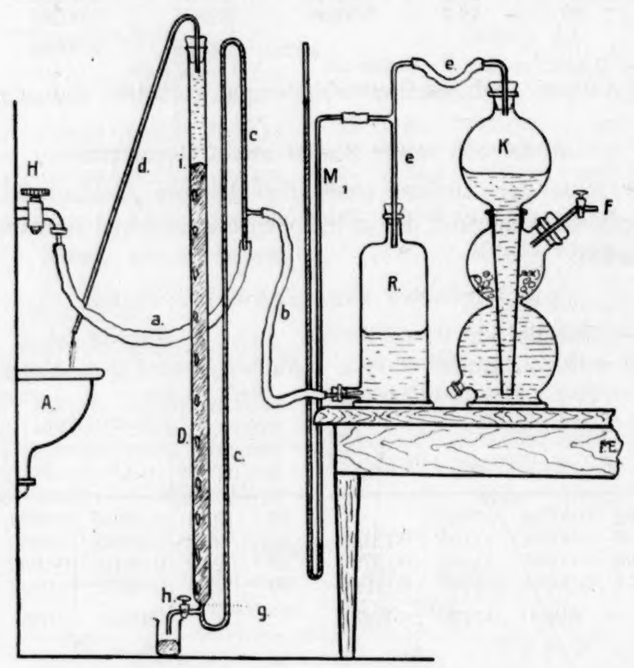


Fig. 1.

und Salzsäure entwickelt. Er passierte eine mit Natriumsulfhydratlösung gefüllte Waschflasche *W* (Fig. 2) und gelangte von da in das Reaktionsgefäss *F*, das im Thermostaten stand und durch einen Kautschukstopfen gasdicht verschlossen war. Die Druckerhöhung wurde in der Weise erzeugt, dass aus der Wasserleitung Wasser in die Flasche *R* (Fig. 1) gepresst wurde, die durch das Rohr *e* mit der obern Kugel des Kippschen Apparates in Verbindung stand. Die Regulierung erfolgte so, dass *R* durch *b* und *c* mit dem breiten, mit dem Glashahn *h* versehenen Glasrohr *D* kommunizierte. *D* war mit Quecksilber bis zu einer gewissen Höhe *i* gefüllt, und mittels des Hahnes *h* konnte man diese Höhe und

damit den Druck, der auf der Flüssigkeit des Kippschen Apparates lastete, regulieren. Das Wasser, das über das Quecksilber in D herausgedrängt wurde, floss durch d ab. Der Druck über dem Schwefelwasserstoff wurde an dem Thermometer M_1 gemessen. In das Reaktionsgefäss (Fig. 2) war der luftdicht schliessende, in X mit einer Mischung von Paraffinöl und Lanolin gefüllte Rührer E eingesetzt, der das Aufsetzen eines Tourenzählers gestattete und durch einen Elektromotor getrieben wurde. L[1]) ist

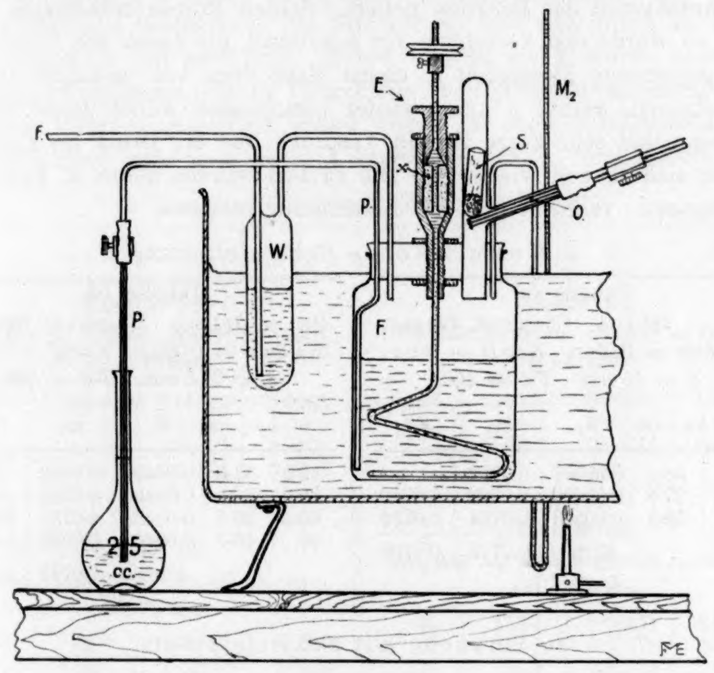


Fig. 2.

ein kleines Dreiwegrohr, in dem sich das dünnwandige Glasrohr S befand, worin der abgewogene Nitrokörper eingeschmolzen war. S war, um ein leichtes Zerbrechen zu ermöglichen, angefeilt und wurde durch das mit einem Quetschhahn verschlossene Kapillarrohr O festgehalten. Zum Entnehmen der Proben diente das Kapillarrohr p. Das Manometer M_2 gestattete die Ablesung des Druckes über der Reaktionsmischung. Sollte ein Versuch ausgeführt werden, so wurde eine passende Menge reiner Natronlösung von bekanntem Gehalt in das Gefäss F gebracht und zunächst Schwefelwasserstoff bei gewöhnlichem Druck

[1]) Der Buchstabe L fehlt in der Zeichnung. Gemeint ist das Rohr, in welchem sich S befindet.

eingeleitet. War die Lösung damit gesättigt, so wurde entweder sofort der Überdruck angesetzt oder, wenn der Versuch unter Schwefelzusatz vor sich gehen sollte, erst dieser eingetragen und dann der Druck erhöht. Zugleich wurde der Rührer in Bewegung gesetzt. Nach dreistündigem Rühren liess man durch ein teilweises Herausziehen von O das Substanzrohr S in die Flüssigkeit fallen, wo es durch den Rührer schnell zertrümmert wurde. Der Augenblick der Zertrümmerung wurde als Anfangszeit der Reaktion notiert. Sollten Proben entnommen werden, so wurde der Verschluss vor p entfernt, die durch den Überdruck herausgepresste Flüssigkeit in einem Messkolben von passender Grösse aufgefangen, worauf p sofort wieder verschlossen wurde. Diese Probenahme nahm sehr kurze Zeit in Anspruch, und der Druck im Apparate stellte sich schnell wieder ein. Die Proben wurden sofort in Salzsäure eingegossen, verkocht und mit Zinnchlorür reduziert.

a. Versuche ohne Schwefelzusatz.

Tabelle 57.

Bar. = 761 mm. Überdruck 720 mm.
Na-Salz = 0·05-n. *NaSH* = 0·1-n.
a = 45 ccm. TZ = 400.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$k'_{3/2}$
13	36·2	0·00727	0·0792	
31·5	27·9	0·00659	0·0768	0·0750
62	19·2	0·00589	0·0764	0·0759
		Mittel:	0·0775	0·0755

$t_s = 4\,{}^1\!/_2{}'$.

Tabelle 58.

Bar. = 761 mm. Überdruck 720 mm.
Na-Salz = 0·025-n. *NaSH* = 0·1-n.
a = 37·5 ccm. TZ = 600.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$k'_{3/2}$
12·5	32·6	0·00487	0·0732	
30·4	26·8	0·00480	0·0760	0·0780
60·5	20·5	0·00434	0·0736	0·0738
90	16·1	0·00408	0·0740	0·0740
		Mittel:	0·0742	0·0753

$t_s = 13'$.

b. Versuche mit Schwefelzusatz.

Tabelle 59.

Bar. = 763 mm. Überdruck 705 mm.
Na-Salz = 0·052 78-n. *NaSH* = 0·1-n.
a = 79·17 ccm. TZ = ca. 1000.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$\mathfrak{f}c$
12·6	61·5	0·00870	0·0930	0·00280
30·8	45·9	0·00769	0·0880	0·00273
60·2	30·95	0·00677	0·0866	0·00268
		Mittel:	0·0892	0·00274

Tabelle 60.

Bar. = 762 mm. Überdruck 700 mm.
Na-Salz = 0·024 96-n. *NaSH* = 0·1-n.
a = 74·88 ccm. TZ = ca. 1000.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	$\mathfrak{f}c$
12·2	62·3	0·00655	0·0999	0·00322
30·2	51·2	0·00547	0·0878	0·00282
90	30·7	0·00431	0·0790	0·00249
		Mittel:	0·0882	0·00284

Tabelle 57 stimmt gut mit den Tabellen 35 und 36 überein, die mit denselben Konzentrationen von Salz und Katalysator, aber unter normalem Schwefelwasserstoffdruck ausgeführt sind, ebenso besteht Übereinstimmung zwischen den Tabellen 58 und 37. Die unter Schwefel-

zusatz ausgeführten Reihen 59 und 60 stimmen gut mit den in den Konzentrationen entsprechenden 44 und 45 einerseits, 46 anderseits. Der Einfluss der Schwefelwasserstoffkonzentration tritt also auch bei der hier angewandten Versuchsanordnung nicht merklich hervor.

b. Versuche mit *m*-Nitrobenzoesäure.

Die Reduktion des Natriumsalzes der *m*-Nitrobenzoesäure wurde in ähnlicher Weise verfolgt, wie die der Salze der *m*-Nitrobenzolsulfosäure. Die analytische Bestimmung des Nitrokörpers liess sich durch die Zinnchlorürmethode gut ausführen. Zuerst wurden die Versuche nach der einfachen Versuchsanordnung (Durchleiten von Schwefelwasserstoff ohne weiteres Rühren) ausgeführt, später wurde der oben beschriebene, mit einem Rührer versehene Apparat angewandt. Alle Versuche bei 25°.

α. Versuche ohne Rührvorrichtung.

Tabelle 61.
Na-Salz = 0·05-n. *NaSH* = 0·2-n.
a = 75 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
30	62·4	0·00266	0·0285
60	53·2	0·00248	0·0279
120	44·4	0·00190	0·0223
180	37·2	0·00164	0·0209

t_s = 87′.

Tabelle 62.
Na-Salz = 0·05-n. *NaSH* = 0·2-n.
a = 75 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
27	64·8	0·00235	0·0250
60	56·0	0·00228	0·0234
120	44·4	0·00190	0·0223

t_s = ?.

Tabelle 63.
Na-Salz = 0·1-n. *NaSH* = 0·2-n.
a = 150.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
15·5	132·8	0·00341	0·0270
35	114·0	0·00340	0·0266
60	97·2	0·00314	0·0259

t_s = 33′.

Tabelle 64.
Na-Salz = 0·2-n. *NaSH* = 0·2-n.
a = 240 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
31	176·4	0·00431	0·0240
60	124·0	0·00478	0·0292
120	84·4	0·00378	0·0256
190	56·8	0·00330	0·0248

t_s = 19·5′.

Tabelle 65.
Na-Salz = 0·1-norm. *NaSH* = 0·1-norm.
a = 120 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
65	97·2	0·00141	0·0109
130	77·2	0·00148	0·0120
270	60·8	0·00109	0·0095
390	44·4	0·00111	0·0104

t_s = 23′.

Die in der folgenden Zusammenstellung enthaltenen Versuche sind, was die Ausführung der Reduktion anbelangt, in gleicher Weise, wie

die eben mitgeteilten, vorgenommen worden, doch wurde hier der Fortschritt der Reaktion durch Wägen des ausgeschiedenen Schwefels gemessen. Es wurden wieder 2·2 Atome Schwefel auf ein Mol. des Nitrokörpers gerechnet.

Tabelle 66.

C_{NaSH}	g *Na*-Salz	ccm Lösung	C_{NO_2}	t	g S	k_1	$k_{3/2}$
0·1	3·7174	150	0·131	75′	0·2682	0·00125	0·00838
0·1	4·9854	150	0·176	80	0·4428	0·00148	0·00913
0·1	3·9532	150	0·1394	215	0·6850	0·00126	0·00893
0·2	3·7772	150	0·133	40	0·2940	0·00254	0·0170
0·2	3·4544	150	0·127	242	0·9138	0·00222	0·0226

Die $k_{3/2}$-Werte fallen etwas kleiner aus, als bei den Versuchen nach der Zinnchlorürmethode, doch ist die Übereinstimmung immerhin genügend.

Nach der Methode der Schwefelwägung wurden auch einige Versuche mit Schwefelwasserstoff- Stickstoffmischungen vorgenommen, die in der nächsten Tabelle enthalten sind. In allen Versuchen ist das Salz in 150 ccm Wasser gelöst.

Tabelle 67.

% H_2S	C_{NaSH}	g *Na*-Salz	C_{NO_2}	t	g S	k_1	$k_{3/2}$
55·9	0·2	3·6516	0·1288	60′	0·4050	0·00256	0·0180
50·4	0·2	3·7618	0·1327	80	0·5628	0·00279	0·0202
55·9	0·2	2·8432	0·1003	165	0·6022	0·00221	0·0200

Die Übereinstimmung zwischen den Tabellen 66 und 67 ist befriedigend. Es zeigt sich wieder, dass der Druck, unter dem der Schwefelwasserstoff steht, ohne wesentlichen Einfluss auf die Reduktionsgeschwindigkeit ist.

β. Versuche mit Rührer und unter Schwefelzusatz.

Alle Versuche sind unter vorherigem Zusatz von Schwefel zur Sulfhydratlösung, so wie es bei den betreffenden Versuchen mit Natrium-*m*-nitrobenzolsulfonat beschrieben ist, ausgeführt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels der Zinnchlorürmethode bestimmt. Die Tourenzahl war in allen Fällen ca. 1000.

Tabelle 68.

Na-Salz = 0·195-n. *NaSH* = 0·2-n.
a = 117 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	kc
15	98·7	0·00492	0·0268	0·00110
35	81·8	0·00444	0·0254	0·00107
65	64·6	0·00397	0·0242	0·00104
120	43·4	0·00359	0·0242	0·00109
			Mittel:	0·00108

Tabelle 69.

Na-Salz = 0·1998-n. *NaSH* = 0·2-n.
a = 119·9 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	kc
16	98·6	0·00531	0·0288	0·00117
35	84·5	0·00434	0·0244	0·00102
65	65·2	0·00407	0·0245	0·00105
120	46·1	0·00346	0·0229	0·00102
			Mittel:	0·00107

Tabelle 70.

Na-Salz = 0·09551-n. *NaSH* = 0·2-n.
a = 57·31 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	kc
30	44·3	0·00372	0·0296	0·00141
65	37·3	0·00287	0·0239	0·00115
105	30·8	0·00257	0·0224	0·00099
142	26·5	0·00236	0·0208	0·00104
			Mittel:	0·00115

Tabelle 71.

Na-Salz = 0·1007-n. *NaSH* = 0·2-n.
a = 60·4 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	kc
30	47·6	0·00345	0·0266	0·00127
65	39·0	0·00292	0·0238	0·00093
105	31·4	0·00271	0·0232	0·00113
165	24·5	0·00237	0·0218	0·00106
			Mittel:	0·00109

Tabelle 72.

Na-Salz = 0·04885-n. *NaSH* = 0·2-n.
a = 58·63 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	kc
50	45·2	0·00226	0·0274	0·00123
112	37·5	0·00173	0·0210	0·00098
182	30·6	0·00158	0·0198	0·00092
230	26·6	0·00149	0·0196	0·00090
			Mittel:	0·00101

Tabelle 73.

Na-Salz = 0·2-n. *NaSH* = 0·1-n.
a = 120 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$	kc
15	108·1	0·00302	0·0160	0·00100
40	97·1	0·00263	0·0125	0·00074
75	85·5	0·00203	0·0110	0·00069
135	69·5	0·00176	0·0104	0·00067

Die folgenden Versuche wurden unter Zusatz von Chlornatrium ausgeführt, um zu prüfen, ob hier derselbe beschleunigende Einfluss wahrzunehmen ist, wie beim Natriumnitrobenzolsulfonat.

Tabelle 74.

Na-Salz = 0·2-n. *NaSH* = 0·1-n.
NaCl = 0·5-n. a = 120 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
15	106·3	0·00351	0·0187
35	95·3	0·00286	0·0156
70	79·8	0·00253	0·0145
120	63·2	0·00232	0·0141

Tabelle 75.

Na-Salz = 0·1997-n. *NaSH* = 0·2-n.
NaCl = 0·5-n. a = 119·8 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
15	94·0	0·00702	0·0323
36	72·4	0·00608	0·0330
67	52·1	0·00539	0·0331
120	33·6	0·00460	0·0324

Tabelle 76.

Na-Salz = 0·10015-n. *NaSH* = 0·2-n.
NaCl = 1-n. a = 120·2 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
15	97·7	0·00600	0·0460
37	77·6	0·00514	0·0418
70	58·0	0·00452	0·0392
122	40·6	0·00386	0·0393

Tabelle 77.

Na-Salz = 0·1994-n. *NaSH* = 0·2-n.
NaCl = 1-n. a = 119·6 ccm.

t	$a-x$	k_1	$k_{3/2}$
15	92·55	0·00742	0·0408
36	67·7	0·00686	0·0409
70	45·8	0·00595	0·0394
110	31·5	0·00527	0·0386

Die Versuche mit *m*-nitrobenzoesaurem Natrium schliessen sich denen mit den Salzen der *m*-Nitrobenzolsulfosäure an. Die Gleichung für Reaktionen erster Ordnung gilt bestimmt nicht, die für Reaktionen der Ordnung $^3/_2$ gibt wenigstens nahezu dieselben Werte in Reihen verschiedener Konzentration des Nitrokörpers, wenn auch in den einzelnen Reihen ein starker Gang der Konstanten nach abwärts vorhanden ist. Kochsalzzusatz beschleunigt hier wie dort die Reduktion. Die auch hier auftretende Unempfindlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber einer Veränderung der Schwefelwasserstoffkonzentration ist schon oben erwähnt.

c. Versuche mit *p*-Nitrobenzoesäure.

Mit dem Natriumsalze dieser Verbindung wurden nur zwei Reduktionsversuche mit Bestimmung des ausgeschiedenen Schwefels gemacht, wobei (vgl. Tabelle 2) wieder 2·2 Atome Schwefel auf ein Mol des Nitrokörpers gerechnet wurden. Die Zinnchlorürmethode gab hier, offenbar wegen der durch die besetzte Parastellung erschwerten Umlagerung der Hydroxylaminosäure, keine brauchbaren Resultate.

Tabelle 78.

t	g Salz	C_{NO_2}	g S	k_1
15	3·564	0·0943	0·6332	0·0160
30	4·1776	0·1105	1·1564	0·0197

C_{NaSH} war 0·2, zu jedem Versuch wurden 200 ccm Lösung gebraucht. Es ist auffällig, wie schnell hier die Reduktion im Vergleich zur *m*-Verbindung verläuft.

d. *o*-Nitrobenzoesäure.

Zwei Versuche nach der Schwefelbestimmungsmethode gaben folgende Resultate:

Tabelle 79.

t	g K-Salz	C_{NO_2}	g S	k_1
1500	4·6076	0·1123	0·1114	0·000021
5760	5·2118	0·1270	0·4962	0·000024

Zur Anwendung kam das Kaliumsalz (getrocknetes, wasserfreies Salz, aus $C_7H_4NO_4K + 3H_2O$ bereitet), da das Natriumsalz zu hygroskopisch ist; C_{NaSH} war 0·2. Bei einem Versuch, die Reaktionsgeschwindigkeit in 0·1-norm. Lösung mit 0·1-norm. $NaSH$ zu bestimmen, wurde als Anfangswert nach 2700 Min. $k_1 = 0{\cdot}000012$ gefunden. Die *o*-Verbindung wird demnach beträchtlich langsamer reduziert, als die Isomeren.

e. *p*-Nitrotoluolsulfosäure.

Mit dem Natriumsalz dieser Säure wurden einige Reduktionsmessungen durch Schwefelwägung ausgeführt. Ein besonderer Versuch zeigte, dass wieder 2·2 Mole Schwefel auf ein Mol der Nitroverbindung ausgeschieden werden, dass also eine Hydroxylaminverbindung das Hauptprodukt ist.

Tabelle 80.

Alle Versuche von 200 ccm.

C_{NaSH}	t	g *Na*-Salz	C_{NO_2}	g S	k_1	$k_{3/2}$
0·1	80	4·9778	0·1042	0·4230	0·00185	0·0144
0·1	175	4·0910	0·0856	0·5924	0·00160	0·0157
0·2	80	3·6624	0·0766	0·5500	0·00387	0·0388

f. *m*-Nitrophenyltrimethylammoniumbromid und -chlorid.

Die Darstellung und Eigenschaften dieser Salze sind schon im ersten Teil (S. 446 u. f.) besprochen. Hier seien noch die Leitfähigkeiten derselben in wässeriger Lösung bei 25° mitgeteilt, aus welcher hervorgeht, dass die Salze in Lösung normale elektrolytische Dissociationen ohne eine nachweisbare Hydrolyse zeigen, wie auch nach ihrer Konstitution zu erwarten war.

Tabelle 81.

Leitfähigkeit des Bromides.

v	λ	α
100	100·6	0·914
200	104·5	0·950
400	106·9	0·964
800	108·4	0·985

$\lambda_\infty = 110.$

Tabelle 82.

Leitfähigkeit des Chlorides.

v	λ	α
100	99·3	0·911
200	102·3	0·939
400	105	0·963
801	106·9	0·981

$\lambda_\infty = 109.$

Die Werte für λ_∞ sind nach der Formel von Kohlrausch[1]) extrapoliert. Die Reduktionsversuche sind sämtlich unter starkem Rühren ($TZ = 1000$) bei 25° ausgeführt, und zwar immer, wo es nicht besonders bemerkt ist, unter vorherigem Schwefelzusatz. Die Bestimmung des Fortschritts der Reaktionen erfolgte durch Verkochen der herauspipettierten Proben mit starker Salzsäure und Reduktion des unangegriffenen Nitrokörpers mit Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt, ähnlich wie bei der Nitrobenzolsulfosäure. Wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht, gibt hier im Gegensatz zu den bisher untersuchten nitrierten Säuren die Gleichung für Reaktionen erster Ordnung befriedigende Konstanten.

[1]) Kohlrausch-Holborn, S. 107 (1898).

a. Versuche mit Bromid.

Tabelle 83.

Bromid = 0·00503-n. *NaSH* = 0·01-n.
a = 30·18 ccm.

t	$a-x$	k_1
20	25·3	0·00383
50	17·9	0·00454
90	11·95	0·00447
155	7·7	0·00383
	Mittel:	0·00417

Tabelle 84.

Bromid = 0·00505-n. *NaSH* = 0·04-n.
a = 30·3 ccm.

t	$a-x$	k_1
7·1	20·1	0·0251
17	12·15	0·0233
31·5	7·3	0·0196
	Mittel:	0·0227

Tabelle 85.

Bromid = 0·005022-n. *NaSH* = 0·04-n.
Ohne *S*-Zusatz a = 30·13 ccm.

t	$a-x$	k_1
7·1	21·2	0·0215
17·1	12·1	0·0232
$31^3/_4$	6·9	0·0201
	Mittel:	0·0219

$t_s = 4^1/_2 - 5'$

Tabelle 86.

Bromid = 0·01001-n. *NaSH* = 0·01-n.
a = 60·06.

t	$a-x$	k_1
20	48·1	0·00482
50	35·4	0·00459
90	23·5	0·00453
151	14·2	0·00415
	Mittel:	0·00452

Tabelle 87.

Bromid = 0·01-n. *NaSH* = 0·02-n.
a = 60 a.

t	$a-x$	k_1
10	46·5	0·01107
23	31·3	0·01229
42	20·0	0·01136
65	13·5	0·00997
	Mittel:	0·01117

Tabelle 88.

Bromid = 0·02003-n. *NaSH* = 0·01.
a = 60·1 a.

t	$a-x$	k_1
13	53·3	0·00401
30	46·6	0·00368
60	36·65	0·00358
120	22·4	0·00357
	Mittel:	0·00371

Tabelle 89.

Bromid = 0·02001-n. *NaSH* = 0·01.
a = 60·03 ccm.

t	$a-x$	k_1
$20^1/_4$	50·0	0·00392
50	36·2	0·00384
90	23·5	0·00406
150	15·5	0·00405
	Mittel:	0·00398

Tabelle 90.

Bromid = 0·02006-n. *NaSH* = 0·02-n.
a = 60·11 ccm.

t	$a-x$	k_1
10·1	49·1	0·00870
25	38·6	0·00880
45	25·9	0·00906
70·5	16·3	0·00835
	Mittel:	0·00873

Tabelle 91.

Bromid = 0·02016-n. *NaSH* = 0·02-n.
Ohne *S*-Zusatz a = 60·47 ccm.

t	$a-x$	k_1
10	48·2	0·00985
25	36·1	0·00896
41	25·9	0·00898
	Mittel:	0·00926

$t_s < 2'$.

Tabelle 92.

Bromid = 0·02008-n. *NaSH* = 0·04.
a = 60·24 ccm.

t	$a-x$	k_1
5	49·25	0·0175
12	34·35	0·0203
21·1	21·35	0·0213
36	12·65	0·0188
	Mittel:	0·0199

β. Versuche mit Chlorid.

Tabelle 93.

Chlorid = 0·01002-n. $NaSH$ = 0·01-n.
a = 60·01 ccm.

t	$a-x$	k_1
25·2	47·1	0·00427
55	32·1	0·00494
92	21·8	0·00478
140	14·8	0·00434
	Mittel:	0·00457

Tabelle 94.

Chlorid = 0·01004-n. $NaSH$ = 0·02-n.
a = 60·23 ccm.

t	$a-x$	k_1
10·2	45·15	0·01227
24	30·7	0·01219
42	20·5	0·01113
70	12·6	0·00971
	Mittel:	0·01134

Tabelle 95.

Chlorid = 0·01002-n. $NaSH$ = 0·02-n.
a = 60·1 ccm.

t	$a-x$	k_1
23	32·1	0·01184
40	21·5	0·01114
65	15·3	0·00914
	Mittel:	0·01077

Tabelle 96.

Chlorid = 0·01999-n. $NaSH$ = 0·01-n
a = 59·98 ccm.

t	$a-x$	k_1
25	48·5	0·00358
55	38·5	0·00350
92	28·4	0·00355
140	19·0	0·00357
	Mittel:	0·00355

Tabelle 97.

Chlorid = 0·02005-n. $NaSH$ = 0·02-n.
a = 60·15 ccm.

t	$a-x$	k_1
10	48·2	0·00962
25	30·8	0·00955
45	22·1	0·00966
70	13·9	0·00909
	Mittel:	0·00948

Tabelle 98.

Chlorid = 0·04-n. $NaSH$ = 0·01.
a = 60 ccm.

t	$a-x$	k_1
10	57·6	(0·00177)
25	52·8	0·00222
50	44·2	0·00265
91	33·1	0·00284
140	23·75	0·00287
	Mittel:	0·00265

Tabelle 99.

Chlorid = 0·04001-n. $NaSH$ = 0·02.
a = 60·02 ccm.

t	$a-x$	k_1
10·2	51·5	0·00652
25	41·4	0·00645
45	29·7	0·00683
70	19·8	0·00674
	Mittel:	0·00664

γ. Versuche unter Zusatz von Halogenverbindungen.

Tabelle 100.

Bromid = 0·005024-n. $NaSH$ = 0.01-n. $NaBr$ = 0·25-n. a = 30·14 ccm.

t	$a-x$	k_1
21·5	25·45	0·00342
52·5	19·25	0·00371
90	14·65	0·00348
155	9·55	0·00322
	Mittel:	0·00346

Tabelle 101.

Chlorid = 0·02006-n. $NaSH$ = 0·02-n. $NaCl$ = 0·5-n. a = 60·18-n.

t	$a-x$	k_1
10	50·6	0·00668
25	40·8	0·00675
45	30·3	0·00662
70	21·6	0·00636
	Mittel:	0·00660

Der Zusatz eines mit dem Nitrosalze gleichionigen Elektrolyten drückt demnach in völligem Gegensatz zu dem Verhalten der Nitrosäuren die Reaktionsgeschwindigkeit herab, wie der Vergleich dieser beiden Reihen mit den Tabellen 83 und 97 zeigt.

δ. Versuche unter erhöhtem Schwefelwasserstoffdruck.

Die Versuche wurden mit dem oben beschriebenen Apparate (Fig. 1 und 2) ausgeführt, und zwar mit dem Bromid.

Tabelle 102.

Bar. = 770 mm. Überdruck 705 mm. Bromid = 0·02015-n. $NaSH$ = 0·01-n. a = 60·64 ccm.

t	$a-x$	k_1
20·2	50·55	0·00385
50·1	38·25	0·00397
90	26·75	0·00393
	Mittel:	0·00392

Tabelle 103.

Bar. = 760 mm. Überdruck = 715 mm. Bromid = 0·02011-n. $NaSH$ = 0·02-n. a = 60·32 ccm.

t	$a-x$	k_1
10·2	49·55	0·00837
25	37·3	0·00839
45	26·1	0·00809
	Mittel:	0·00828

Die Übereinstimmung zwischen diesen beiden Reihen und den Tabellen 88 und 89 einerseits und 90 und 91 anderseits zeigt deutlich, dass auch bei dem Nitrophenyltrimethylammoniumbromid, das sonst in seinem reaktionskinetischen Verhalten von den andern untersuchten Nitrokörpern so stark abweicht, die Änderung der Schwefelwasserstoffkonzentration ohne Einfluss auf die Reduktionsgeschwindigkeit ist.

4. Reduktion der Salze der *m*-Nitrobenzolsulfosäure durch Natriumsulfhydrat und Polysulfide.

Es war von Interesse, den Verlauf der Reduktion einer Nitrogruppe durch Sulfhydrate, bzw. Polysulfide bei Abwesenheit von Schwefelwasserstoff zu studieren. Es ist bekannt, dass unter diesen Umständen die Nitrogruppe gewöhnlich bis zur Amidogruppe reduziert wird, doch

treten auch mitunter Hydroxylaminverbindungen, eventuell Umsetzungsprodukte derselben auf, wie dies z. B. K. Brand[1]) gezeigt hat. Wir haben eine Reihe von Versuchen mit dem Kalium- und Natriumsalze der *m*-Nitrobenzolsulfosäure vorgenommen. Als Reduktionsprodukt wurden die Salze der Metanilsäure erhalten. Die Sulfide, bzw. Polysulfide gingen dabei erst in höhere Sulfide, eventuell unter Schwefelausscheidung über, als Endprodukt entseht ein Thiosulfat. Die Bildung des letztern ist schon mehrfach beobachtet worden. Joh. Kunz[2]) formuliert die Reaktion mit Disulfid folgendermassen:

$$RNO_2 + Na_2S_2 + 3H_2O = RNH_2 + Na_2S_2O_3.$$

Wird Natriumsulfid angewandt, so verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:

$$4RNO_2 + 6Na_2S + 7H_2O = 4RNH_2 + 3Na_2S_2O_3 + 6NaOH.$$

Wie indessen weiter unten gezeigt werden soll, ist das Natriumthiosulfat nicht ein primäres Produkt des Reduktionsprozesses, sondern ensteht durch Umsetzung von höhern Polysulfiden durch Ätznatron.

Bei den hier mitzuteilenden Versuchen wurde in analytischer Hinsicht folgendermassen verfahren. Der Fortschritt der Reduktion des Nitrokörpers wurde bei einem Teil derselben durch Reduktion mit Zinnchlorür untersucht, wie bei den im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuchen. Es musste nur Rücksicht darauf genommen werden, dass das in den Reaktionsmischungen vorhandene Thiosulfat völlig zerstört werde. Darum wurden die der Reaktionsmischung entnommenen Proben nach dem Eintauchen in Salzsäure unter mehrmaligem Zusatz von Bromwasser zur Trockene eingedampft. Bei Anwendung dieser Methode wurde die Menge des unangegriffenen Nitrokörpers bestimmt. Bei andern Versuchen wurde dagegen so verfahren, dass die entstandene Metanilsäure gemessen wurde. Hierbei bedienten wir uns der von Vaubel[3]) angegebenen Methode, indem die von Schwefelwasserstoff usw. befreiten Proben sukzessive mit Bromkalium und Kaliumbromat (abgemessene Menge einer Lösung von bekanntem Gehalt) und Jodkalium behandelt wurden, worauf das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurücktitriert wurde.

Beide Methoden müssen übereinstimmende Werte geben, wenn *m*-Nitrobenzolsulfosäure vollständig in Metanilsäure übergeführt wird. Wie weit dies der Fall ist, lässt sich aus der folgenden Tabelle er-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 74, 449 (1906).

[2]) Chem. Zentralbl. 1903, II, 813.

[3]) Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen, II. Band, 169.

sehen, die sich auf die Reduktion einer 0·08-norm. Lösung von *m*-nitrobenzolsulfosaurem Kalium mit 0·08 Natriumsulfid bei 25° bezieht. Es wurden gleichzeitig je zwei Proben von 25 ccm entnommen, von denen die eine nach der Zinnchlorürmethode, die andere nach der Bromierungsmethode analysiert wurde. Die Konzentration des nach der Zeit t noch vorhandenen Nitrokörpers ist unter $a-x$ angeführt.

Tabelle 104.

t	$a-x$ Zinnchlorürmethode	$a-x$ Bromierungsmethode
80	0·0728	0·0744
90	0·0692	0·0697
120	0·0516	0·0512
150	0·0453	0·0447

Bei der Bromierungsmethode wird x, die entstandene Metanilsäure, direkt bestimmt, die sechs Atome Brom verbraucht. Entstände etwa anstatt der Amidoverbindung ein Hydroxylaminderivat, wie bei den Versuchen im Schwefelwasserstoffstrom, so wäre der Bromverbrauch ein ganz anderer, wie durch direkte Versuche hervorgeht. Wir hatten nämlich anfänglich versucht, die Reduktion im Schwefelwasserstoffstrom nach der Brommethode zu verfolgen, es ergab sich aber, dass in diesem Fall ganz unbefriedigende Werte erhalten wurden. Ebenso könnte, wenn sich in grösserer Menge Azoxy- oder Azokörper bilden würden, die in Tabelle 104 nachgewiesene Übereinstimmung der Werte für $a-x$ nicht auftreten. Diese Versuchsreihe beweist also, dass bei der Reduktion mit Natriumsulfid der Amidokörper als Hauptprodukt auftritt.

Die Alkalität der Proben wurde durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Essigsäure (Phenolphtaleïn als Indikator) bestimmt.

Um den als Schwefelwasserstoff bestimmbaren Schwefel und das Thiosulfat zu bestimmen, wurde zunächst eine Probe in ein grosses Volumen ausgekochtes, mit Essigsäure angesäuertes Wasser gebracht und mit $^1/_{10}$-norm. Jodlösung titriert. So wurde die Summe von Schwefelwasserstoff und Thiosulfat gefunden. Um letzteres für sich zu bestimmen, erwies sich folgendes Verfahren als geeignet. Eine abgemessene Probe wurde in einen mit etwas verdünnter Essigsäure beschickten Messkolben eingetragen, worauf ein Überschuss einer Kobaltchlorid- oder Kobaltsulfatlösung und darauf so viel Sodalösung zugesetzt wurde, dass das überschüssige Kobaltsalz ausgefällt wurde, die Mischung wurde geschüttelt und dann absitzen gelassen. Darauf wurden Partien der Flüssigkeit in kleinere Messkolben filtriert, mit Essigsäure angesäuert und mit $^1/_{10}$-norm. Jodlösung titriert. Folgender Versuch zeigt die Genauigkeit der Methode:

100 ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung (116 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod entsprechend) wurden mit 50 ccm 0·2 $NaOH$ und 50 ccm 0·2 $NaSH$ gemischt. Nach sechs Stunden wurden 100 ccm auf die oben angegebene Art behandelt und auf 200 ccm aufgefüllt. 100 ccm des Filtrates brauchten 29 ccm $^1/_{10}$-norm. Jod, was der für Thiosulfat berechneten Zahl entspricht. Es sei bemerkt, dass das Ansäuern mit Essigsäure vor dem Ausfällen des Schwefelkobalts notwendig ist, da man sonst beim Ausfällen aus der alkalischen Lösung erhebliche Mengen Thiosulfat verliert. Ebenso ist das Fällen des Kobaltüberschusses mit Soda erforderlich.

Wir geben nun zunächst einige Versuchsreihen über die Reduktion von *m*-nitrobenzolsulfosaurem Natrium durch Natriumsulfid, Na_2S, bzw. im Gemenge von Natriumsulfhydrat und Natriumhydroxyd in äquivalenten Verhältnissen. Die Lösung wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Natronlauge von bekanntem Gehalt bis zur Abfärbung von Phenolphtaleïn bereitet, worauf der Schwefelwasserstoffgehalt durch Jodtitration bestimmt und so viel Natronlauge zugesetzt wurde, dass auf ein Mol. H_2S zwei Mol. $NaOH$ enthalten waren. Die Nitroverbindung war in ausgekochtem Wasser gelöst. Die beiden Lösungen wurden in einer mit Wasserstoff gefüllten Flasche gemischt, und während der ganzen Reaktionsdauer wurde Wasserstoff durch den Apparat geleitet. Proben, die länger als einen Tag gingen, wurden für sich in einer mit Wasserstoff gefüllten Flasche gemischt, die dann mit einem Kautschukpfropfen verschlossen wurde. Es wurden immer gleichzeitig je vier Proben entnommen, eine zur Bestimmung des noch vorhandenen Nitrokörpers (bei den zunächst mitgeteilten Versuchen wurde die Zinnchlorürmethode angewendet), eine zur Bestimmung der Alkalität, eine für die Titration mit Jodlösung und eine zur Bestimmung des Thiosulfats.

Bei allen Versuchen zeigte es sich, dass sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit gelb färbte, die Farbe ging dann in Braungelb über und blasste später wieder ab. Vollständige Entfärbung konnte aber auch nach tagelangem Stehen nicht beobachtet werden. Die Versuche ergaben weiter, dass die Alkalität der Flüssigkeit im Anfang stark zunahm, dann ein Maximum passierte und schliesslich bis beinahe zum anfänglichen Betrag zurückging. Der Jodtiter der Proben (Schwefelwasserstoff aus dem Sulfhydrat und den entstandenen Polysulfiden, die die Gelbfärbung bewirken, plus Thiosulfat) nahm anfänglich stark ab, um gegen Schluss wieder etwas anzusteigen. Endlich zeigte es sich, dass in dem ersten Teil der Reaktionen das Thiosulfat nur in geringer Menge entstand und erst, wenn die Mischung abblasste, in

grössern Mengen auftrat. Aus diesen Erscheinungen liess sich schon der Schluss ziehen, dass das Thiosulfat durch Umsetzung der entstandenen Polysulfide entstehe. Man konnte sich die Reaktion folgendermassen vorstellen:

Zunächst reagiert das Sulfhydrat, bzw. das Ion HS' mit dem Nitrokörper, indem HS'-Ionen unter Schwefelausscheidung in HO'-Ionen übergehen. Ob dies primär geschieht, oder über ein Oxydationsprodukt des HS'-Iones, mag vorläufig dahingestellt bleiben. Ebenso soll über die Polysulfidbildung einstweilen nichts ausgesagt werden. Auch wollen wir von den verschiedenen Reduktionstufen der Nitrogruppe absehen und nur das Endprodukt, die Amidogruppe, ins Auge fassen. Dann geht in der ersten Periode der Reaktion der Prozess vor sich:

$$RNO_2 + 4H_2O + 3Na_2S = RNH_2 + 6NaOH + 3S.$$

Da $3Na_2S$ wie $3NaOH$ titrieren, so wird hierbei eine Verdopplung des alkalischen Titers eintreten. Anderseits muss Schwefel in höhern Polysulfiden mit freiem Natron in Thiosulfat übergehen unter Regenerierung von Sulfhydrat, bzw. niedrigern Polysulfiden, z. B.:

$$6NaOH + 4S = Na_2S_2O_3 + 2Na_2S + 3H_2O.$$

Das so regenerierte Sulfhydrat kann wieder auf die Nitroverbindung einwirken unter Polysulfid- und Natronbildung, wodurch neuerdings Thiosulfat entsteht usw. Die Bauschgleichung erhält so die Form:

$$4RNO_2 + 6Na_2S + 7H_2O = 4RNH_2 + 3Na_2S_2O_3 + 6NaOH.$$

Es sind also zur völligen Reduktion von einem Mol. Nitrokörper anderthalb Moleküle Sulfhydrat erforderlich. Dann entstehen 3 Mol. Thiosulfat auf 4 Mol. Amidokörper, der Natrontiter ist zum Schluss derselbe, wie im Anfang.

Zwischen der Menge des reduzierten Nitrokörpers (x), des verschwundenen Schwefelwasserstoffes A_{H_2S} und des entstandenen Thiosulfats (y) besteht nun folgende Beziehung: Da mit der Bildung eines Mol. Thiosulfates die Entstehung von zwei Mol. Sulfhydrat verbunden ist, und 3 Mol. Schwefelwasserstoff (als Sulfhydrat oder Polysulfid) ein Mol. Nitrokörper reduzieren, so gilt die Gleichung:

$$3x = A_{H_2S} + 2y \quad \text{oder} \quad \frac{A_{H_2S} + 2y}{x} = 3.$$

Ferner besteht zwischen x, y und der Konzentration des während der Reaktion entstandenen Natrons die Relation:

$$3x - 4y = C_{NaOH},$$

was man auch wegen der obigen Beziehung zwischen Schwefelwasserstoff und reduziertem Nitrokörper schreiben kann:

$$A_{H_2S} - 2y = C_{NaOH}.$$

Dies ergibt sich daraus, dass beim Übergang der Nitro- in die Amidogruppe drei $NaOH$ neu gebildet werden, bei der Bildung von Thiosulfat verschwinden auf 1 $Na_2S_2O_3$ 6 $NaOH$, aber da gleichzeitig 2 Na_2S entstehen, kommen 2 $NaOH$ wieder zurück.

Diese zwischen den verschiedenen Reaktionsprodukten bestehenden Relationen gestatten, die Richtigkeit der einzelnen analytischen Bestimmungen zu kontrollieren. Wie man aus den unten mitgeteilten Versuchsreihen sieht, stimmen die Analysenresultate mit den Berechnungen fast durchwegs gut überein. Daraus geht aber auch hervor, dass die oben entwickelte Theorie, wonach das Thiosulfat ein sekundäres Produkt ist, den Tatsachen entspricht.

Aus den Reduktionsversuchen lässt sich aber auch eine Vorstellung über die Zusammensetzung der entstehenden Polysulfide gewinnen. Die gesamte, in der Reaktionsmischung enthaltene Schwefelmenge ist durch die Anfangskonzentration der Sulfid-, bzw. Polysulfidlösung gegeben. Wenn nun der als Schwefelwasserstoff bestimmbare Schwefel und der im Thiosulfat enthaltene bekannt sind, so ist die Differenz zwischen dem Gesamtschwefel und der Summe der beiden eben genannten Schwefelmengen der Polysulfidschwefel S_{n-1}. Wie die Rechnung zu führen ist, zeigt folgendes Beispiel, das der vierten Probe in Tabelle 105 entnommen ist. 10 ccm mit Essigsäure angesäuerter Reaktionsmischung verbrauchen 5·0 ccm $^1/_{10}$-norm. Jodlösung, dasselbe Volumen verbraucht nach der Behandlung mit Kobaltsulfat 2·35 ccm, entsprechend dem vorhandenen Thiosulfat. Die Konzentration des als Schwefelwasserstoff titrierbaren Schwefels ist demnach $\frac{5 - 2{\cdot}35}{2 \times 100} = 0{\cdot}0133$, die des Thiosulfats ist 0·0235, die des darin enthaltenen Schwefels also 0·047, die Anfangskonzentration des Sulfhydrates war 0·15, also ist die des Polysulfidschwefels $0{\cdot}15 - (0{\cdot}0133 + 0{\cdot}047) = 0{\cdot}0897$. Da die Zusammensetzung des Wasserstoffpersulfids H_2S_n ist, so sind auf ein Mol. H_2S $n - 1$ Atome Polysulfidschwefel zu rechnen, man kommt so zur Formel $H_2S_{7\cdot7}$. Dies ist die mittlere Zusammensetzung der Polysulfidverbindungen, die nach der gegebenen Zeit in der Reaktionsmischung vorhanden sind. Wie man sieht, müssen darunter solche mit sehr hohem Schwefelgehalt vorkommen. Aus den Versuchsreihen geht deutlich hervor, wie zuerst immer höhere Polysulfide entstehen, die ein Maximum passieren, um zum Schluss wieder fast ganz (aber doch nicht vollständig) in das Monosulfid überzugehen.

In den folgenden Tabellen bedeutet a die Anzahl ccm $^1/_{10}$-Jod-

lösung, die der Zinnchlorürlösung entsprechen, welche zur Reduktion von 10 ccm anfänglicher Nitrolösung erforderlich sind. a' ist die entsprechende Grösse nach der Zeit t, die in Minuten angegeben ist, wenn nichts anderes bemerkt ist. x ist die Normalität des entstandenen Amidokörpers. b ist die Zahl ccm $^1/_{10}$-Jodlösung, die zur Oxydation von 10 ccm der anfänglichen Sulfidlösung gebraucht werden. In der Kolonne b' ist die Jodmenge gegeben, die nach der Zeit t erforderlich ist, und die sowohl Schwefelwasserstoff, wie Thiosulfat oxydiert. Unter A_{H_2S} ist die Abnahme der H_2S-Normalität gegeben, unter $Na_2S_2O_3$ steht die Anzahl ccm Jodlösung, die nur Thiosulfat oxydiert. $\frac{A_{H_2S}+2y}{x}$ ist das Verhältnis von wirklich verbrauchtem Schwefelwasserstoff zur entstandenen Amidoverbindung (siehe oben). c ist die jeweilig gefundene $NaOH$-Konzentration, unter $3x-4y+\cdots$ ist die nach der oben gegebenen Gleichung aus der Abnahme des Nitrokörpers und dem entstandenen Thiosulfat berechnete $NaOH$-Konzentration, vermehrt um die anfängliche $NaOH$-Konzentration. H_2S_n ist die Zusammensetzung des Polysulfids, nach der oben gegebenen Weise berechnet.

Tabelle 105.

$NO_2 . C_6H_4 . SO_3Na = 0{\cdot}1$ $Na_2S = 0{\cdot}15$

$a = 60$ $b = 30{\cdot}2.$

t	a'	x	b'	A_{SH_2}	$Na_2S_2O_3$	$\frac{A_{H_2S}+2y}{x}$	c	$3x-4y+0{\cdot}15$	H_2S_n
30	56·5	0·00583	28·4	0·00975	0·15	2·2	0·164	0·161	$H_2S_{1\cdot04}$
45	44·6	0·02567	16·7	0·0685	0·2	2·8	0·186	0·219	$H_2S_{1\cdot77}$
60	26·8	0·05533	5·5	0·131	1·5	2·9	0·245	0·256	H_2S_6
80	21·5	0·06417	5·0	0·1352	2·35	2·8	0·234	0·249	$H_2S_{7\cdot7}$
17 St.	7·5	0·0875	7·6	0·144	6·2	3·1	0·163	0·165	$H_2S_{3\cdot0}$

Eine Wiederholung dieser Reihe, bei der ausnahmsweise je 12·5 ccm zur Bestimmung von Nitrokörper, Alkalität und Thiosulfat verwendet wurden, während für die einfache Jodtitration ($H_2S+Na_2S_2O_3$) 10 ccm genommen wurde, zeigte mit Ausnahme der ersten Probe, bei welcher a' offenbar mit einem Fehler behaftet ist, recht übereinstimmende Resultate.

Tabelle 106.

$NO_2 . C_6H_4SO_3Na = 0{\cdot}1$ $Na_2S = 0{\cdot}15$

$a = 175$ $b = 30$

t	a'	x	b'	A_{H_2S}	$Na_2S_2O_3$	$\frac{A_{H_2S}+2y}{x}$	c	$3x-4y+0{\cdot}15$	H_2S_n
30	61·5	0·018	28·4	0·0088	0·2	1·65	0·159	0·198	$N_2S_{1\cdot03}$
60	36·2	0·05173	7·2	0·1211	1·9	2·89	0·232	0·248	$H_2S_{5\cdot82}$
16½ St.	8·4	0·0888	7·6	0·142	7·5	2·95	0·160	0·176	$H_2S_{9\cdot78}$

In der folgenden Versuchsreihe wurde die Konzentration des Nitrokörpers verdoppelt.

Tabelle 107.

$NO_2 . C_6H_4SO_3Na = 0{\cdot}2$ $Na_2S = 0{\cdot}15$
$a = 120$ $b = 30{\cdot}5.$

t	a'	x	b'	A_{H_2S}	$Na_2S_2O_3$	$\frac{A_{H_2S} + 2y}{x}$	c	$3x - 4y + 0{\cdot}15$	H_2S_n
30	108·6	0·019	19·7	0·05425	0·15	3·0	0·182	0·201	$H_2S_{1{\cdot}5}$
45	82·9	0·0618	5·3	0·1385	2·5	3·1	0·235	0·234	$H_2S_{7{\cdot}1}$
60	76·4	0·0727	5·5	0·1440	3·8	3·0	0·205	0·216	$H_2S_{8{\cdot}1}$
23½St.	61·1	0·0982	7·8	0·1495	7·7	3·1	0·144	0·137	H_2S

Auch bei dieser Reihe wurde vollständige Entfärbung nicht erzielt. Nach 23½ Stunden war immer noch eine deutliche Gelbfärbung zu beobachten. Die anwesenden Sulfide waren aber hier, wo der Überschuss an Nitrokörper das Verschwinden derselben begünstigte, so klein, dass Kobaltlösung keinen Niederschlag hervorbrachte. Nun wurde noch eine Reihe mit Natronüberschuss ausgeführt.

Tabelle 108.

$Na_2 . C_6H_4SO_3Na = 0{\cdot}1$ $Na_2S = 0{\cdot}15$ $NaOH = 0{\cdot}15$
$a = 60$ $b = 30.$

t	a'	x	b'	A_{H_2S}	$Na_2S_2O_3$	$\frac{A_{H_2S} + 2y}{x}$	c	$3x - 4y + 0{\cdot}3$	H_2S_n
30	56·4	0·006	27·1	0·0145	0·15	2·9	0·306	0·306	$H_2S_{1{\cdot}15}$
45	37·3	0·03783	10·6	0·104	0·7	3·2	0·376	0·385	$H_2S_{2{\cdot}75}$
60	26·0	0·05667	5·3	0·135	2·3	3·2	0·394	0·378	H_2S_7

Der Einfluss des Natronzusatzes ist, wie ein Vergleich mit Tabelle 105 zeigt, von keiner grossen Bedeutung. Nur im zweiten Intervall (30 bis 40′) zeigt sich eine merkliche Beschleunigung.

Durch die zuletzt mitgeteilten Versuche ist mit Sicherheit nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Sulfhydrationen auf Nitrokörper die Alkalität der Lösungen wenigstens im Anfang zunimmt. Um das Vorhandensein dieser neu entstandenen Hydroxylionen noch auf andere Weise festzustellen, wurden Leitfähigkeitsmessungen von Reaktionsmischungen, die den Reihen 105 und 107 entsprachen, vorgenommen. Bei der im Verhältnis zu der der andern hier in Betracht kommenden Ionen grossen Wanderungsgeschwindigkeit der Hydroxylionen musste das Auftreten und Wiederverschwinden der letztern durch ein anfängliches Ansteigen und nachheriges Sinken der Leitfähigkeit zum Ausdruck kommen.

Die Versuche wurden in einem im Thermostaten befindlichen Glaszylinder ausgeführt, in welchem entsprechende Volumina der Nitrolösung und des Sulfides, die auf 25° vorgewärmt waren, gemischt wurden, während Wasserstoffgas übergeleitet wurde. Dann wurde eine durch einen Kautschukstopfen geführte Tauchelektrode aufgesetzt und der Zylinder dadurch luftdicht geschlossen. Nun wurden in bestimmten Intervallen die Leitfähigkeitsmessungen in üblicher Weise ausgeführt. In den folgenden Zusammenstellungen finden sich die nach den Zeiten t gefundenen spezifischen Leitfähigkeiten $l.10^3$ aufgeführt[1]).

Tabelle 109.

$NO_2 . C_6H_4SO_3Na = 0{\cdot}1. \quad Na_2S = 0{\cdot}15.$

t	1000 l	t	1000 l	t	1000 l	t	1000 l
5	46·50	30	47·43	55	53·22	70	52·47
10	46·86	45	50·46	60	53·18	150	49·93
15	46·92	50	52·32	65	53·01	17 St.	47·07

Tabelle 110.

$NO_2 . C_6H_4SO_3Na = 0{\cdot}2. \quad Na_2S = 0{\cdot}15.$

t	1000 l	t	1000 l	t	1000 l	t	1000 l
5	49·35	30	51·55	45	55·68	65	52·32
10	49·59	35	54·16	50	54·42	70	51·17
15	49·78	40	55·67	55	53·62	80	50·68
20	49·92	42	55·82	60	52·83	125	48·65

Das Maximum der Leitfähigkeit liegt demnach bei 55, resp. 42′. Dies stimmt mit den Versuchen in den Tabellen 105 und 107 überein. In ersterer wurde nach 60, in letzterer nach 45′ der höchste Natrongehalt gefunden.

Aus der graphischen Darstellung in Figg. 3 und 4 lässt sich der Zusammenhang zwischen der Änderung der Leitfähigkeit, wie sie sich aus den Tabellen 109 und 110 ergibt, den jeweiligen Überschuss an Natron über den ursprünglichen Gehalt und der Zunahme an Metanilsäure (die zwei letztern Grössen aus den Tabellen 105 und 107 entnommen) ersehen. Fig. 3 bezieht sich auf die Kombination Nitrokörper 0·1, Na_2S 0·15, Fig. 4 auf Nitrokörper 0·2, Na_2S 0·15. Die ausgezogenen

[1]) Aus den S. 453 gegebenen Leitfähigkeitsmessungen ergibt sich als Summe der spez. Leitfähigkeiten für die Konzentrationsverhältnisse in Tabelle 109 50·73, für Tabelle 110 56·38. Die Differenz gegen die beobachteten Anfangswerte muss wohl der Rückdrängung der Dissociation durch die gleichionigen Elektrolyte zugeschrieben werden.

Kurven sind die Leitfähigkeitskurven, die gestrichelten Linien verbinden die titrimetrisch bestimmten Natronkonzentrationen über der ursprüng-

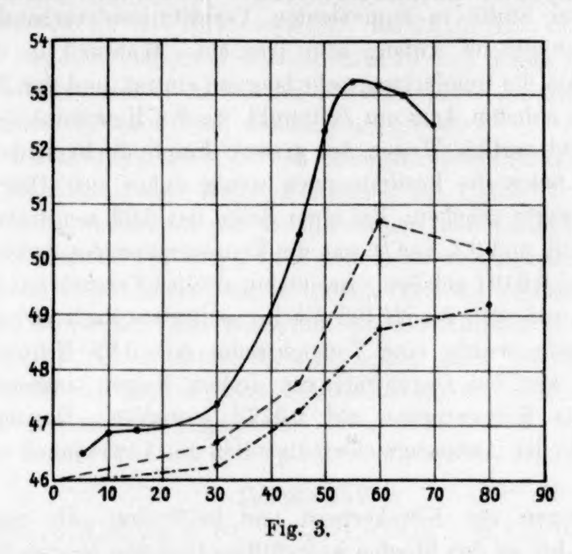


Fig. 3.

lichen 0·15, die Linien —·—· die Konzentrationen des Reduktionsproduktes. Die zwei letztern Grössen sind verfünffacht. Man sieht

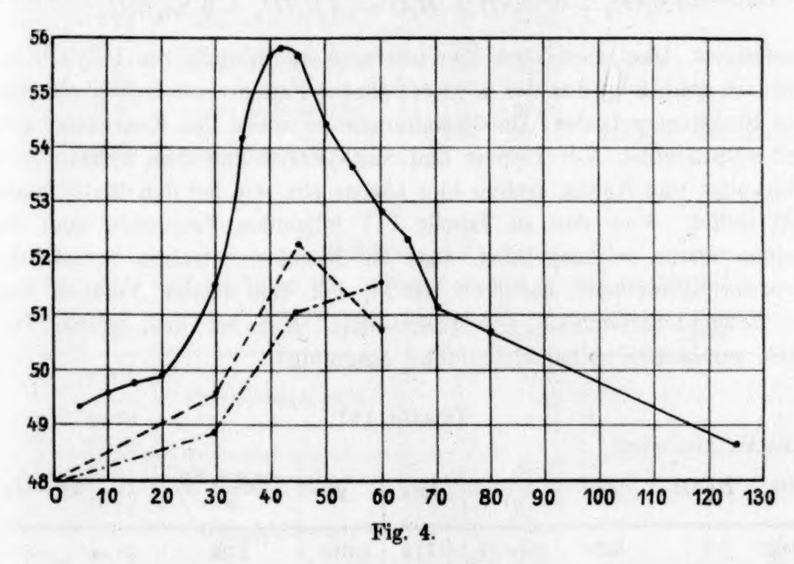


Fig. 4.

leicht, dass die grösste Reduktionsgeschwindigkeit in die Intervalle fällt, in welchen die Natronkonzentration stark zunimmt.

Die Reduktion mit Natriumsulfhydrat, dessen Lösungen aus Natronlösungen durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff hergestellt waren, bis die zwei Stoffe in äquivalenten Verhältnissen vorhanden waren, verlief gleichfalls im Anfang sehr langsam. Während in den ersten Zeitintervallen die Gelbfärbung sehr langsam eintrat, und der Nitrokörper nur langsam abnahm, kam ein Zeitpunkt, wo die Reaktion unter Dunkelfärbung rapid verlief. Wegen der grossen Empfindlichkeit der Reaktion gegen Luft fielen die Bestimmungen wenig sicher aus. Hier seien nur die Anfangswerte gegeben. Bei einer Reihe mit 0·05 *m*-nitrobenzolsulfosaurem Kalium und 0·3 $NaSH$ war die Konzentration des erstern Körpers nach 60′ auf 0·0491 gefallen. Bei einem zweiten Versuch mit 0·08-norm. Nitrokörper und 0·08 $NaSH$ fiel die Konzentration nach 40′ auf 0·0771. Zum Vergleich wurde eine Versuchsreihe mit 0·08 Nitrokörper und 0·08 Na_2S, also bei Gegenwart von freiem Natron angestellt. Nach 40′ war die Konzentration auf 0·0779 gesunken. Demnach macht wenigstens in den Anfangsgeschwindigkeiten die Anwesenheit von Natron nichts aus.

Mischungen von Nitrokörpern und Sulfhydrat, die man in geschlossenen, bis an den Stopfen aufgefüllten Gefässen längere Zeit stehen liess, gaben bei der Analyse Resultate, welche die Reaktionsgleichung:

$$4RNO_2 + 6NaSH + H_2O = 4RNH_2 + 3Na_2S_2O_3$$

bestätigen. Dass aber auch hier intermediäre Bildung von Polysulfiden vor sich geht, folgt aus der oben erwähnten Farbenveränderung während des Reaktionsverlaufes. Die Beziehungen zwischen den Konzentrationen des verbrauchten Nitrokörpers und Sulfhydrates und dem entstandenen Thiosulfat und Natron treffen hier ebenso ein, wie bei den Reduktionen mit Sulfid. Von den in Tabelle 111 folgenden Versuchen sind die beiden ersten so ausgeführt, dass die Nitrokonzentration mittels der Bromierungsmethode bestimmt wurde, bei dem letzten Versuch kam die Zinnchlorürmethode zur Anwendung. Nur bei dem letzten Versuch wurde eine Alkalibestimmung ausgeführt.

Tabelle 111.

NO_2	$NaSH$	Zeit	x	A_{H_2S}	y	$\frac{A_{H_2S} + 2y}{x}$	C	$3x - 4y$
0·05	0·3	1350′	0·0465	0·112	0·012	2·93	—	—
0·08	0·0812	8 Tage	0·04773	0·0808	0·0392	3·5	—	—
0·1	0·15	5 „	0·0887	0·1443	0·0627	3·04	0·015	0·0153

Die Leitfähigkeitsbestimmungen von Mischungen von *m*-nitrobenzolsulfosaurem Natrium und Natriumsulfhydrat wurden in gleicher Weise ausgeführt, wie die mit Natriumsulfid. Es zeigte sich dabei, dass das Ansteigen der Leitfähigkeit durchaus nicht in dem Masse stattfand, wie bei den Sulfidversuchen in Tabelle 109 und 110. Es trat wohl auch ein Maximum ein, aber doch nicht so auffallend.

Aus den Leitfähigkeiten in den untenstehenden Tabellen lässt sich auch die beschleunigende Wirkung ersehen, die kleine Überschüsse an freiem Schwefelwasserstoff auf die Reduktionsgeschwindigkeit ausüben. Während in Tabelle 112 so gut wie kein Schwefelwasserstoffüberschuss vorhanden ist (0·001-norm.), ist in Tabelle 113 ein kleiner Überschuss von 0·0245 anwesend. Das Maximum der Leitfähigkeit tritt in ersterer Reihe nach 93, in letzterer dagegen schon nach 50′ ein. In den Tabellen findet sich auch die nach bestimmten Zeiten observierte Färbung des Reaktionsgemisches angegeben.

Tabelle 112.

$NO_2 . C_6H_4SO_3Na = 0{\cdot}1$. $NaSH = 0{\cdot}15$. $H_2S = 0{\cdot}001$.

t	1000 l	Farbe	t	1000 l	Farbe
2	18·66		75	20·48	dunkelgelbbraun
10	19·37	sehr schwach gelb	82	21·41	„
20	19·[illegible]7	„ „ „	85	21·58	„
30	19·53	etwas stärker gelb	93	22·20	„
40	19·50		102	22·19	„
55	19·49	starke Gelbfärbung	170	21·00	„
60	—	„ „	21 St.	20·14	deutliche Gelbfärbung
65	19·68	dunkelgelbbraun			

Tabelle 113.

$NO_2 . C_6H_4SO_3Na = 0{\cdot}1$. $NaSH = 0{\cdot}15$. $H_2S = 0{\cdot}0245$.

t	1000 l	Farbe	t	1000 l	Farbe
3	19·64		35	20·47	
5	—	sehr schwach gelb	40	21·20	
7	19·70		45	21·47	
10	19·72		49	—	Farbe geht zurück
17	19·81		50	21·57	
20	—	ziemlich gelb	55	21·47	
25	19·76		60	21·20	
27	—	dunkelgelbbraun	70	20·93	
28	19·72		90	20·36	
30	19·81		105	20·15	schwache Schwefelausscheidung

Tabelle 114.

$NO_2 . C_6H_4SO_3Na = 0·1$. $NaSH = 0·3$. $H_2S = 0·008$.

t	1000 l	Farbe	t	1000 l	Farbe
2	30·39		33	33·18	
7	30·50		40	35·38	Farbe geht zurück
10	—	schwache Gelbfärbung	45	34·82	
12	30·50		55	34·70	
20	30·63	starkgelb gefärbt			
25	30·50	dunkelgelb	$16^1/_2$ St.	35·38	Noch deutliche Gelbfärbung
30	31·68	tief braungelb			

Diese letzte Versuchsreihe kann gleichfalls als Beweis herangezogen werden, wie sehr die gleichzeitige Anwesenheit von Schwefelwasserstoff die Wirkung des Sulfhydrates beschleunigt. Trotz der doppelten Sulfhydratkonzentration in Tabelle 114 tritt die erste Gelbfärbung später ein, als in Tabelle 113, in welcher die Konzentration des freien Schwefelwasserstoffes etwas stärker ist.

Dieser beschleunigende Einfluss des Schwefelwasserstoffes scheint in direktem Widerspruch zu der Unabhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von der H_2S-Konzentration zu stehen, die bei den Versuchen im Schwefelwasserstoffstrom nachgewiesen wurde. Dass ein solcher aber besteht, wenn man den Schwefelwasserstoff in kleinen Konzentrationen zu Lösungen des Nitrokörpers und des Sulfhydrats gibt, geht aus den folgenden Versuchen hervor. Je 50 ccm einer auf 25° erwärmten Lösung von Natriumsulfhydrat in Schwefelwasserstoffwasser von bekannter Zusammensetzung wurde mit einer abgewogenen Menge von feingepulvertem *m*-nitrobenzolsulfosauren Kalium in 50 ccm-Fläschchen vermischt, die Auflösung wurde durch kurzes Schütteln im Thermostaten bewirkt, worauf nach bestimmten Zeiten der Flascheninhalt in verdünnte Salzsäure gegossen wurde. Darauf wurde in bekannter Weise der Schwefelwasserstoff vertrieben und die Menge des noch vorhandenen Nitrokörpers nach der Zinnchlorürmethode bestimmt. Von einer rationellen Berechnung der Versuche kann natürlich hier, wo mit dem Verschwinden des Schwefelwasserstoffes die verschiedenen Polysulfide auftreten, keine Rede sein. Nur um die verschiedene Reduktionsgeschwindigkeit deutlich zu machen, wurden nach der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung die Konstanten k berechnet. Die Berechnung wurde, abgesehen vom ersten Intervall, nicht von a, sondern von einem $(a-x)$-Wert zum andern vorgenommen, da auf diese Weise die Geschwindigkeitsänderungen in den einzelnen Intervallen deutlicher hervortreten.

Tabelle 115.

Nitrokörper = 0·04. $NaSH$ = 0·12.
H_2S = 0·024. a = 120 ccm.

t	$a-x$	k
15	111·4	0·00215
30	97·8	0·00444
60	62·4	0·00651

Keine Schwefelausscheidung.

Tabelle 116.

Nitrokörper = 0·04. $NaSH$ = 0·12.
H_2S = 0·058. a = 120 ccm.

t	$a-x$	k
15	101·6	0·00482
30	74·6	0·00894
60	46·0	0·00700

Schwefelausscheidung nach ca. 25′.

Tabelle 117.

Nitrokörper = 0·04. $NaSH$ = 0·12.
H_2S = 0·0994. a = 120 ccm.

t	$a-x$	k
15	91·0	0·00801
30	70·8	0·00727
60	43·8	0·00695

Schwefelausscheidung nach ca. 14′.

Tabelle 118.

Nitrokörper = 0·04. $NaSH$ = 0·06.
H_2S = 0·0894. a = 120 ccm.

t	$a-x$	k
15	105·2	0·00381
30	93·2	0·00345
60	74·4	0·00326
120	50·0	0·00284

Schwefelausscheidung nach ca. 9′.

Tabelle 119.

Nitrokörper = 0·02. $NaSH$ = 0·12
H_2S = 0·101. a = 60 ccm.

t	$a-x$	k
15	51·0	0·00471
30	42·4	0·00535
60	30·4	0·00462
120	20·4	0·00289

Schwefelausscheidung nach ca. 33′.

Tabelle 120.

Nitrokörper = 0·08. $NaSH$ = 0·12.
H_2S = 0·0816. a = 120 ccm.

t	$a-x$	k
15	88·4	0·00885
34	53·2	0·01161
50	31·2	0·01448

Schwefelausscheidung nach ca. 9′. Nach 50′ ist der Schwefel wieder gelöst.

Ein Vergleich der drei ersten Tabellen zeigt, dass bei sonst gleichen Verhältnissen die Anfangsgeschwindigkeiten mit wachsender H_2S-Konzentration steigen, und zwar ungefähr proportional derselben. Die Werte in Tabelle 117, wo die H_2S-Konzentration im Anfang ungefähr der gesättigten Lösung entspricht, sind, wenn man die grössere Sulfhydratkonzentration berücksichtigt, nicht wesentlich verschieden von den mit ungefähr der gleichen Konzentration erhaltenen bei den Versuchen im Schwefelwasserstoffstrom, z. B. in den Tabellen 10 oder 35. Auch das Sinken der Konstanten mit fortschreitender Umsetzung ist kaum stärker, als in diesen Reihen. In der Versuchsreihe mit der schwächsten H_2S-Konzentration (115) bemerkt man ein Ansteigen der Reduktionsgeschwindigkeit mit der Zeit. Man wird dies der fortschreitenden Bildung von Polysulfiden zuschreiben müssen. Ähnliches zeigt Tabelle 120, wo die grösste Konzentration des Nitrokörpers vorhanden ist, was die stärkste Bildung von freiem Schwefel und Polysulfiden bedingt. Das Auftreten letzterer in grösserer Konzentration geht schon aus der Wiederauflösung

des zuerst ausgefällten Schwefels hervor. Tabelle 118 zeigt, dass auch bei variabler Schwefelwasserstoffkonzentration die Geschwindigkeit von der Sulfhydratkonzentration abhängig und ungefähr proportional derselben ist. Aus Tabelle 119 geht wieder die schon früher besprochene Eigentümlichkeit der *m*-Nitrobenzolsulfonate hervor, dass die Geschwindigkeit, mit der diese Verbindungen durch Schwefelwasserstoff reduziert werden, in einer Abhängigkeit von ihrer Konzentration steht, die einer höhern Reaktionsordnung entspricht. Als Hauptresultat der sechs letzten Versuchsreihen ist anzusehen, dass erstens bei kleinen H_2S-Konzentrationen eine deutliche Abhängigkeit zwischen dieser Konzentration und der Reduktionsgeschwindigkeit besteht, und dass zweitens die Bildung von Polysulfiden eine beschleunigende Wirkung ausübt. Dies geht übrigens schon aus den Versuchsreihen 43—51 im Vergleich mit 33—42 hervor.

Es war von Interesse, die reduzierende Wirkung der Polysulfide zu untersuchen. Dies geschah mit Lösungen, in denen das Verhältnis von Natrium und Schwefel dem Natriumdisulfid Na_2S_2 entsprach. Durch Küsters Untersuchungen weiss man, dass derartige Lösungen die Produkte einer weitgehenden Hydrolyse enthalten, was bei der Diskussion der Versuchsresultate zu berücksichtigen ist. Die Lösungen wurden in der Weise bereitet, dass zunächst Natron und Schwefelwasserstoff in dem der Verbindung Na_2S entsprechenden Verhältnis vereinigt wurden, worauf die äquivalente Menge präzipitierter Schwefel durch Schütteln unter Luftabschluss aufgelöst wurde. Zur Reduktion gelangten das *Na*- oder *K*-Salz der *m*-Nitrobenzolsulfosäure, die Bestimmungen wurden in gleicher Weise ausgeführt wie bei den Versuchen mit Na_2S (105 und folgende), ausser der Konzentration des Nitrokörpers, die in der ersten Versuchsreihe nach der Zinnchlorürmethode, in den übrigen nach der Bromierungsmethode gemessen wurde, wurde der als Schwefelwasserstoff bestimmbare Schwefel, das entstandene Thiosulfat, und in einem Falle auch der Natrongehalt festgestellt. Die Beziehung zwischen dem reduzierten Nitrokörper x, dem verbrauchten Schwefelwasserstoff A_{H_2S} (hier dem Polysulfid entsprechend) und dem Thiosulfat y, die bei Besprechung der Sulfidversuche entwickelt wurde:

$$\frac{A_{H_2S} + 2y}{x} = 3$$

muss auch hier gelten. Ebenso lässt sich in gleicher Weise, wie dort, aus der Konzentration des reduzierten Nitrokörpers und dem Thiosulfat das Natron berechnen. Es sei hier noch bemerkt, dass sich Na_2S_2-

Lösungen mit $^1/_{10}$-norm. Essigsäure und Phenolphtaleïn leidlich scharf titrieren lassen und hierbei eine Menge Essigsäure verbrauchen, die dem halben Natriumgehalt entspricht. Auch bei höhern Sulfiden lässt sich diese Titration noch ausführen. Bei diesen Versuchen zeigte sich die Erscheinung, dass beim Vermischen der Nitrolösung mit der gelben Disulfidlösung sofort eine dunkelgelbbraune Färbung eintrat, die erst nach einiger Zeit abblasste. In den folgenden Tabellen sind dieselben Bezeichnungsweisen gewählt, wie in 105 bis inkl. 108.

Tabelle 121.

$NO_2C_6H_4SO_3Na = 0{\cdot}1$ $\quad$ $Na_2S_2 = 0{\cdot}1$
$a = 60$ $\quad$ $b = 20$

t	a'	x	b'	A_{H_2S}	$Na_2S_2O_3$	$\frac{A_{H_2S}+2y}{x}$	c	$3x-4y+0{\cdot}1$	H_2S_n
10	37·0	0·03833	8.5	0·0680	2·1	2·37	0·127	0·131	$H_2S_{4\cdot94}$
25	32·9	0·04517	7·5	0·0765	2·8	2·93	0·118	0·124	$H_2S_{6\cdot13}$
60	29·5	0·05083	7·9	0·0815	3·6	3·02	0·102	0·106	$H_2S_{5\cdot96}$
101 St.	11·75	0·0804	9·5	0·0930	8·1	3·17	0·031	0·021	$H_2S_{5\cdot4}$

$k = 8{\cdot}9$

Tabelle 122.

$NO_2C_6H_4SO_3K = 0{\cdot}04$ $\quad$ $Na_2S_2 = 0{\cdot}04$
$a = 120$ $\quad$ $b = 38{\cdot}7$

t	a'	x	b'	A_{H_2S}	$Na_2S_2O_3$	$\frac{A_{H_2S}+2y}{x}$	H_2S_n
30	84·5	0·01183	22·6	0·01925	3·15	2·69	$H_2S_{3\cdot4}$
60	65·05	0·01832	18·0	0·0274	6·7	2·96	$H_2S_{4\cdot7}$
90	58·7	0·02043	17.35	0·02955	8·2	3·05	$H_2S_{5\cdot6}$
41 St.	32·3	0·02923	17·6	0·0328	11·7	2·72	$H_2S_{5\cdot6}$

$k = 11{\cdot}2$

Tabelle 123.

$NO_2C_6H_4SO_3K = 0{\cdot}04$ $\quad$ $Na_2S_2 = 0{\cdot}04$
$a = 120$ $\quad$ $b = 38{\cdot}5$

t	a'	x	b'	A_{H_2S}	$Na_2S_2O_3$	$\frac{A_{H_2S}+2y}{x}$	H_2S_n
30	86·35	0·01122	21·6	0·0197	3·0	2·82	$H_2S_{3\cdot6}$
48 St.	45·75	0·02475	17·5	0·0317	10·7	3·01	$H_2S_{5\cdot5}$

$k = 10{\cdot}5$

Tabelle 124.

$NO_2 . C_6H_4SO_3K = 0.02$ $Na_2S_2 = 0.02$
$a = 60$ $b = 18.9$

t	a'	x	b'	A_{H_2S}	$Na_2S_2O_3$	$\frac{A_{H_2S}+2y}{x}$	H_2S_n
60	50·1	0·0033	13·5	0·0061	0·7	2·70	$H_2S_{2.7}$
180	34·8	0·0084	10·7	0·0123	3·2	3·00	$H_2S_{3.8}$
72 St.	21·0	0·0162	8·5	0·0162	5·8	3·03	$H_2S_{5.4}$

$k = 9.6$

Tabelle 125.

$NO_2 . C_6H_4SO_3K = 0.02$ $Na_2S_2 = 0.02$ $NaOH = 0.02$
$a = 60$ $b = 19.2$

t	a'	x	b'	A_{H_2S}	$Na_2S_2O_3$	$\frac{A_{H_2S}+2y}{x}$	H_2S_n
60	47·27	0·00427	12·6	0·0084	1·8	3·6	$H_2S_{2.9}$
90	39·95	0·00698	11·15	0·01055	2·5	2·94	$H_2S_{3.3}$

$k = 14.1$

Tabelle 126.

$NO_2 . C_6H_4SO_3K = 0.02$ $Na_2S_2 = 0.02$ $NaOH = 0.08$
$a = 60$ $b = 19.2$

t	a'	x	b'	A_{H_2S}	$Na_2S_2O_3$	$\frac{A_{H_2S}+2y}{x}$	H_2S_n
30	49·7	0·00343	13·67	0·00653	1·0	3·07	$H_2S_{2.71}$
60	42·0	0·00600	11·05	0·01010	1·95	2·98	$H_2S_{3.36}$
120	30·0	0·0100	9·1	0·01394	3·84	2·93	$H_2S_{4.28}$
145 St.	7·2	0·0176	9·3	0·01838	8·48	2·97	$H_2S_{3.28}$

$k = 20.45.$

Tabelle 127.

$NO_2 . C_6H_4 . SO_3K = 0.02$ $Na_2S_2 = 0.02$ $NaOH = 0.16$
$a = 60$ $b = 19.1$

t	a'	x	b'	A_{H_2S}	$Na_2S_2O_3$	$\frac{A_{H_2S}+2y}{x}$	H_2S_n
30	46·85	0·00438	12·5	0·00795	1·35	3·05	$H_2S_{2.85}$
60	37·45	0·00752	9·75	0·01205	2·70	3·04	$H_2S_{3.89}$
155 St.	6·4	0·01786	9·65	0·01815	8·60	2·94	$H_2S_{4.42}$

$k = 28.7$

Endlich sei noch eine Tabelle mitgeteilt, die die Anfangswerte einiger Versuchsreihen enthält, welche zu Beginn dieser Untersuchungen ausgeführt wurden, und bei welchen die Menge des entstandenen Thiosulfates noch nicht bestimmt wurde. Da dieselbe indessen bei so kleinen Konzentrationen im Anfang recht unbedeutend ist, so gestatten auch diese Werte, Schlüsse zu ziehen.

Tabelle 128.

C_{NO_2}	$C_{Na_2S_2}$	t	x	A_{H_2S}	k
0·025	0·025	30	0·00357	0·0054	11·2
0·025	0·025	30	0·00367	0·0058	10·3
0·025	0·05	15	0·00444	0·0114	12·8

Die Messung der Leitfähigkeitsänderungen während eines Reduktionsversuchs mit Natriumdisulfid gab folgendes Resultat[1]):

Tabelle 129.

$NO_2C_6H_4SO_3Na = 0{\cdot}1$ $Na_2S_2 = 0{\cdot}15$

t	1000 l	Farbe	t	1000 l	Farbe
3	43·10	dunkelgelbbraun	18	43·69	
8	44·72		26	43·29	blasst weiter ab, aber immer noch stark gelb
13	44·30	Farbe blässer			

Die Analogie zwischen der Änderung der Leitfähigkeit und der Alkalität der Lösung, wie sie sich aus den Bestimmungen in Tabelle 121 ergibt, tritt wieder deutlich hervor.

Die Konstanten k, die sich in den Tabellen finden, haben folgende Bedeutung: Wenn auch bei der verwickelten Natur der Reduktion mit Polysulfiden die Aufstellung einer reaktionskinetischen Gleichung nicht möglich ist, so wurde doch untersucht, wie sich die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der reagierenden Stoffe im ersten Intervall stellt. Aus der Abnahme des Nitrokörpers in der Zeit t wurde $\frac{dx}{dt}$ berechnet, als Konzentrationen der reagierenden Stoffe wurde das Mittel zwischen der Anfangskonzentration und der nach der Zeit t gefundenen eingesetzt. Speziell für die Konzentration $C_{Na_2S_2}$ wurde die Anfangskonzentration vermindert um den halben Betrag von A_{H_2S} eingesetzt. Es zeigte sich nun, wie ein Vergleich der k-Werte ergibt, dass die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k\, C_{NO_2}^2 \,.\, C_{Na_2S_2}$$

die beste Übereinstimmung unter den möglichen Gleichungen gibt. Danach wirken also zwei Moleküle des Nitrokörpers mit einem Molekül Polysulfid. Für **k** kann ca. 10 angenommen werden.

[1]) Aus den Leitfähigkeitsmessungen auf S. 453 ergibt sich als Summe der spez. Leitfähigkeiten der Komponenten 42·94, also ein etwas kleinerer Wert als der nach 3′ beobachtete. Offenbar ist nach dieser Zeit die Reduktion schon weiter vorgeschritten.

Bei den Versuchen mit Natronüberschuss (Tabellen 125, 126, 127) zeigt es sich, dass k mit wachsendem Natrongehalt wächst. Bei grössern Natronüberschüssen scheint die Konstante im Verhältnis der Quadratwurzel der Natronkonzentration zuzunehmen, wie der Vergleich der Tabellen 126 und 127 zeigt ($k_{NaOH} = 0{\cdot}08$, $k = 20{\cdot}45$, $C_{NaOH} = 0{\cdot}16$, $k = 28{\cdot}7$). Die Schlussfolgerung dürfte erlaubt sein, dass die Reduktion durch die niedrigern Polysulfide mit grösserer Geschwindigkeit vor sich geht, als durch die höhern. Nimmt man z. B. die von Küster (loc. cit.) aufgestellte Gleichung:

$$3\,Na_2S_2 + 2\,H_2O = Na_2S_4 + 2\,NaOH + 2\,NaSH$$

als Beispiel, die zu der Gleichgewichtsformel:

$$\frac{[Na_2S_2]^3}{[Na_2S_4]\,.\,[NaOH]^2\,.\,[NaSH]^2} = K$$

entspricht, so sieht man, dass eine Vergrösserung von $[NaOH]$ eine Verminderung von $[Na_2S_4]$ und $[NaSH]$, dagegen ein Anwachsen von Na_2S_2 zur Folge hat.

Es wurden auch Versuchsreihen über die Reduktion von Natrium-m-nitrosulfonat (0·1-norm.) mit Lösungen von Na_2S_4 (0·06-norm.) und Natron (0·12-norm.) angestellt. Die Messungen des Reaktionsfortschrittes in den einzelnen Reihen stimmten aber so schlecht untereinander überein, dass sie hier nicht wiedergegeben werden sollen. Hier sei nur erwähnt, dass nach 23 stündiger Einwirkung die Reaktion noch nicht zu Ende gelaufen war. Auf 0·0692 Nitrokörper waren 0·0435 Polysulfid verbraucht, was dem Verhältnis 1·6 entspricht, statt 1·67, wie aus der Gleichung:

$$5\,RNO_2 + 3\,Na_2S_4 + 6\,NaOH + 2\,H_2O = 5\,RNH_2 + 6\,Na_2S_2O_3$$

folgt. Thiosulfat war in der Normalität 0·075 entstanden, was, auf den verbrauchten Nitrokörper bezogen, das Verhältnis 1·1 gibt, statt 1·2 berechnet. Eine unbedeutende Schwefelausscheidung konnte während der Einwirkung beobachtet werden.

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurden Nitrokörper (0·1-norm.) und Tetrasulfid (0·06-norm.) ohne Natronzusatz in Reaktion gebracht. Bei der Mischung erfolgte starke Dunkelfärbung und auch ½′ Schwefelausscheidung. Nach 23½ Stunden war die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt, ein starker Niederschlag von Schwefel war ausgeschieden. Die Analyse ergab 0·0488 NO_2-Verbindung reduziert, 0·0562 Polysulfid verbraucht, 0·0485 Thiosulfat entstanden. Die Reduktion verläuft hier offenbar im grossen und ganzen nach der Gleichung:

$$RNO_2 + Na_2S_4 + H_2O = RNH_2 + Na_2S_2O_3 + 2\,S.$$

5. Diskussion der Resultate.

Die im vorhergehenden mitgeteilten Versuchsergebnisse stimmen, wie man sieht, zu einem grossen Teil nicht mit den Voraussetzungen überein, die in der Einleitung gemacht sind und die Veranlassung zu dieser Untersuchung waren. Zunächst sind die Hauptprodukte der Reduktion von Nitrokörpern mit Schwefelwasserstoff und Sulfhydraten nicht Amido-, sondern Hydroxylaminverbindungen. Amidoverbindungen treten nur in untergeordneter Menge auf. Da diese von der Zeit der Einwirkung unabhängig ist, so lässt sich daraus ein Schluss auf die Stufenfolge der Reduktion der Nitrokörper unter diesen Bedingungen ziehen. Diese ist nach Bamberger und Haber:

$$R.NO_2 \rightarrow RNO \rightarrow RNHOH \rightarrow RNH_2.$$

Für die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure konnte ich einen reaktionskinetischen Beweis für diese Auffassung erbringen. Bei der hier besprochenen Reduktion, die praktisch in einer neutralen Lösung vor sich geht, ist es aber nötig, zwischen RNO und $RNHOH$ jenes Zwischenglied $R.N=$ einzuschieben, das von Bamberger als Arylimid bezeichnet wurde [1]). Die entstandene Hydroxylaminverbindung kann nämlich, wie durch direkte Versuche nachgewiesen ist (siehe S. 442 und 445), von der Reduktionsmischung Sulfhydrat—Polysulfid—Schwefelwasserstoff nicht weiter reduziert werden, die tatsächlich vorhandene Amidoverbindung demnach nicht über den Hydroxylaminokörper entstanden sein, sondern gleichzeitig mit diesem. Man muss also annehmen, dass die primär entstehende Nitrosoverbindung unter Sauerstoffabgabe in das Arylimid übergeht, das zum Teil Wasserstoff, zum Teil die Elemente des Wassers anlagert. Letzterer Prozess geht offenbar unter den obwaltenden Verhältnissen schneller vor sich, als ersterer, und so entsteht die weiterer Reduktion unzugängliche Hydroxylaminoverbindung als Hauptprodukt. Es sei übrigens bemerkt, dass, während die Hydroxylaminoverbindung durch Sulfhydrat und Polysulfid bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff nicht weiter reduziert wird, wenigstens nicht mit merklicher Geschwindigkeit, die Reduktion weiter geht, wenn der Schwefelwasserstoff durch einen Überschuss an Natronlauge entfernt wird. Diesbezügliche Experimente sind im ersten Teil bei m-Nitrobenzolsulfosäure und p-Nitrobenzoesäure angeführt.

Hinsichtlich der Art und Weise, wie die Sulfhydrate ihre reduzie-

[1]) Ein solches Zwischenglied muss auch, wie H. Goldschmidt u. M. Eckardt, Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 451 (1906), gezeigt haben, bei der Reduktion mit alkalischer Zinnlösung angenommen werden.

rende Wirkung auf die Nitrogruppe ausüben, lässt sich nun so viel sagen, dass man nicht mehr das Polysulfid als primäres Reaktionsprodukt aufzufassen hat. Die Versuche ohne Schwefelwasserstoff haben ergeben, dass in der ersten Phase der Reaktion Natrium-, resp. Kaliumhydroxyd entsteht. Man wird demzufolge anzunehmen haben, dass auch bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff etwas ähnliches vor sich geht. Betrachtet man z. B. die erste Phase des Reduktionsvorganges, die Bildung des Nitrosokörpers, so sind wohl folgende Gleichungen der wahrscheinlichste Ausdruck des Prozesses:

$$R.NO_2 + HS' = RNO + HO' + S,$$

$$HO' + SH_2 = H_2O + HS'.$$

Das gleichzeitige Auftreten einer kleinen Menge Polysulfid ist auf die Wirkung des entstandenen Schwefels auf Sulfhydrat zurückzuführen. Wieviel vom Polysulfid entstehen kann, hängt von den Konzentrationen des Sulfhydrates und des Schwefelwasserstoffes, sowie aller Wahrscheinlichkeit nach von der des Nitrokörpers ab (siehe weiter unten). Es ist übrigens nicht gesagt, dass das Hydroxylion wirklich das allererste Reaktionsprodukt ist, es ist ganz gut möglich, dass sich vielleicht durch Anlagerung des Sauerstoffes an das HS-Ion ein Ion SOH' bildet, das in Schwefel und Hydroxyl zerfällt, eventuell durch Schwefelwasserstoff direkt in Schwefel und HS' verwandelt wird. Indessen lässt sich dieses nicht beweisen. Das, was festzustehen scheint, ist die Abgabe von Sauerstoff an das HS-Ion.

In der Einleitung ist die Ansicht ausgesprochen, dass die Reduktion des Nitrokörpers durch das HS-Ion ausgeführt wird, und dass der Schwefelwasserstoff lediglich als Regenerator des Sulfhydrates wirksam ist. Wenn dieses der Fall wäre, müsste die Reaktion von Sulfhydrat mit einem Nitrokörper bei Abwesenheit von Schwefelwasserstoff wenigstens im Anfang ebenso schnell verlaufen, wie bei Anwesenheit derselben. Nun haben aber die im Abschnitt 4. mitgeteilten Versuche ergeben, dass dies nicht der Fall ist. Gerade im Anfangsstadium geht die Reduktion der Salze der *m*-Nitrobenzolsulfosäure mit Sulfhydraten viel langsamer vor sich, wenn Schwefelwasserstoff fehlt, als wenn solcher anwesend ist. Man muss sich daher eine andere Vorstellung von dem Reaktionsverlauf bilden. Damit komme ich auf die Reaktionskinetik der Schwefelwasserstoffreduktion, die grosse und zum Teil noch nicht gelöste Schwierigkeiten bietet.

Es kann als bewiesen angesehen werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Schwefelwasserstoffes unabhängig ist,

wie in der Einleitung vorausgesetzt wurde. Dies geht aus den Versuchen mit herabgesetzter Schwefelwasserstoffkonzentration bei *m*-nitrobenzolsulfosaurem Kalium und *m*-nitrobenzoesaurem Natrium, und aus denen mit vergrösserter Schwefelwasserstoffkonzentration bei den *m*-Nitrobenzolsulfonaten und Salzen des Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniums hervor. In diesem Punkte sind die in der Einleitung gegebenen Voraussetzungen erfüllt. Inwiefern der Schwefelwasserstoff sich nicht selbst an der Reaktion beteiligt, sondern nur als Regenerator wirkt, soll weiter unten erläutert werden.

Bei der weitern Diskussion der reaktionskinetischen Verhältnisse sollen zunächst die Versuche mit den Salzen der nitrierten Ammoniumbase behandelt werden, die die einfachsten Verhältnisse darbieten. Die Reaktion ist hier beinahe eine reine von erster Ordnung. Die Konstanten werden mit wachsender Konzentration etwas kleiner, bei Konzentrationen von 0·005 bis 0·02 ist aber die Abnahme kaum grösser, als der Abnahme des Dissociationsgrades entspricht. Bei Anwendung der Konzentration 0·04 (bei Chlorid) ist allerdings die Verminderung der Konstante erheblich stärker. Abgesehen von dieser Unregelmässigkeit, deuten die reaktionskinetischen Verhältnisse darauf, dass der Reduktionsvorgang des nitrierten Kations von erster Ordnung ist. Dafür, dass es das Ion und nicht der undissociierte Teil des Moleküles ist, was die Reduktion erleidet, spricht die Gleichwertigkeit des Verhaltens von Bromid und Chlorid, und vor allem die Verminderung der Reduktionsgeschwindigkeit durch gleichionige Elektrolyte (vgl. Tabellen 100 und 101).

Die Betrachtung der mit verschiedenen Konzentrationen des Sulfhydrates erzielten Konstanten zeigt, dass keine völlige Proportionalität zwischen diesen beiden Grössen auftritt. Die Konstanten wachsen etwas schneller an, als die Sulfhydratkonzentrationen. Die Verdopplung der letztern bedingt im Mittel ein Anwachsen der Konstante auf das 2·4-fache, die Vervierfachung auf das 5·4-fache.

Diese Abweichung von der Proportionalität liesse sich auf verschiedene Weisen erklären. Man könnte z. B. annehmen, dass das undissociierte Molekül $NO_2C_6H_4(CH_3)_3N.SH$, das ja in den Lösungen der Halogensalze bei Gegenwart eines Sulfhydrates vorkommen muss, eine grössere Reduktionsgeschwindigkeit besitze, als die Kationen. Indessen ist die Abweichung vom Proportionalitätsgesetz nicht allein auf die Nitrophenyltrimethylammoniumsalze beschränkt, sondern tritt in gleicher Weise auch bei der Nitrobenzolsulfosäure auf. Man muss daher nach einer allen Nitrokörpern gemeinsamen Ursache suchen, und diese

ist aller Wahrscheinlichkeit nach die gleichzeitige Anwesenheit von Polysulfiden neben den Sulfhydraten. Im vierten Abschnitt dieser Abhandlung ist gezeigt worden, dass Polysulfide viel schneller die Nitrogruppe reduzieren, als Sulfhydrate. Nun muss nach dem über das Gleichgewicht im System Sulfhydrat—Polysulfid—Schwefelwasserstoff Gesagten die Polysulfidkonzentration angenähert im Verhältnis der Quadrate der Sulfhydratkonzentrationen zunehmen, je stärker also die Sulfhydratlösungen sind, um so mehr muss sich die beschleunigende Wirkung der Polysulfide geltend machen. Dass bei den beiden Versuchsreihen, die ohne anfänglichen Schwefelzusatz ausgeführt wurden (Tabellen 85 und 91), gegenüber den gleichartigen, mit Schwefelzusatz kein merklicher Unterschied wahrnehmbar ist, rührt daher, dass bei den angewandten kleinen Sulfhydratkonzentrationen die Sättigung durch den bei der Reduktion entstandenen Schwefel sehr schnell eintritt

Bei den Versuchen mit den m-Nitrobenzolsulfonaten ist die Abweichung von der Proportionalität zwischen Sulfhydratkonzentration und Konstante gleichfalls deutlich zu merken, wenn man die Versuche in Betracht zieht, die mit Schwefelzusatz ausgeführt sind. Vergleicht man in den Tabellen 43—51 die Anfangskonstanten erster Ordnung miteinander, und zwar so, dass man Reihen mit gleicher Konzentration des Nitrokörpers einander gegenüberstellt, so findet man bei der Konzentration 0·1 für $NaSH$ gleich 0·1, 0·05 und 0·025 das Verhältnis der Konstanten $\frac{0{\cdot}01071}{0{\cdot}00487} = 2{\cdot}2$, $\frac{0{\cdot}01071}{0{\cdot}00199} = 5{\cdot}4$. Bei der Nitrokonzentration 0·05 ergibt sich das Verhältnis der Konstanten für $NaSH$ gleich 0·1 und 0·05 zu $\frac{0{\cdot}00926}{0{\cdot}00372} = 2{\cdot}5$. Dies sind Zahlen, die mit den bei den Nitrophenylammoniumverbindungen erhaltenen sehr gut übereinstimmen. Bei den ohne anfänglichen Schwefelzusatz ausgeführten Versuchen, namentlich bei den nach dem ältern einfachen Verfahren ausgeführten, ist die Proportionalität im allgemeinen viel schärfer hervortretend, wenn es auch nicht an Ausnahmen fehlt. Immerhin deutet dies darauf, dass die Erklärung der Abweichungen durch die Polysulfidbildung und die dadurch bewirkte Reaktionsbeschleunigung berechtigt ist. — Bei der m-Nitrobenzoesäure tritt die Abweichung von der Proportionalität nicht so stark hervor.

Sowohl bei der m-Nitrobenzolsulfosäure, wie bei der m-Nitrobenzoesäure tritt die auffallende Erscheinung auf, dass der Reaktionsverlauf nicht der Gleichung für Reaktionen erster Ordnung folgt. In den einzelnen Reihen ist ein deutlicher Abfall der Konstanten mit fortschrei-

tender Umsetzung zu bemerken, und Reihen mit verschiedenen Konzentrationen des Nitrokörpers geben verschiedene Konstanten, und zwar nehmen die Konstanten mit wachsender Konzentration zu. Dass diese Erscheinung von Versuchsfehlern herrühren könnte, ist ausgeschlossen, denn, wie im experimentellen Teil zu ersehen ist, treten diese Anomalien trotz verschiedener Versuchsanordnung immer wieder auf. Man könnte zunächst die Ursache darin suchen, dass die Reduktionsgeschwindigkeit mit abnehmendem Dissociationsgrad zunimmt. Wie aus den Tabellen 53—56 für *m*-Nitrobenzolsulfosäure und 74—77 für *m*-Nitrobenzoesäure hervorgeht, bewirkt Zusatz eines gleichionigen Elektrolyten eine nicht unerhebliche Steigerung der Geschwindigkeit. Man muss daher annehmen, dass bei diesen Nitrosäuren das Nichtion mit einer grössern Geschwindigkeit reduziert wird, als das Anion, was gerade die entgegengesetzte Erscheinung ist, wie bei den Salzen des *m*-Nitrophenyltrimethylammoniums, wo das nitrohaltige Kation schneller reduziert wird, als das undissociierte Molekül[1]). Die grossen Geschwindigkeitsunterschiede, die bei den Lösungen von verschiedener Konzentration beobachtet wurden, lassen sich indessen nicht auf die Änderungen des Dissociationsgrades allein zurückführen. Man wird also eine andere Erklärung suchen müssen.

Aus den Versuchen ohne Schwefelzusatz ersieht man, dass eine Vervierfachung der Nitrokonzentration bei gleichgehaltener Sulfhydratkonzentration ungefähr eine Verdopplung der Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung ergibt. Dies deutet auf eine Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)\sqrt{a-x},$$

und nach der integrierten Formel:

$$\frac{kt}{2} = \frac{1}{\sqrt{a-x}} - \frac{1}{\sqrt{a}}$$

sind die mit $k\,^3/_2$ bezeichneten Konstanten berechnet. Diese stimmen bei den genannten Versuchen nicht schlecht überein, sie zeigen indessen auch einen deutlichen Gang nach abwärts, wenn man die Gleichung zur Be-

---

[1]) Dieses verschiedenartige Verhalten von nitrohaltigen Anionen und Kationen findet vielleicht seine Erklärung durch einen von van 't Hoff [Ber. d. d. chem. Ges. 31, 3277 (1898)] ausgesprochenen Gedanken, dass gleichartig geladene Ionen durch die gegenseitige Abstossung weniger leicht in Reaktion treten können. Wir haben bei den Nitrosäuren ein Anion, das mit dem Anion HS' reagiert, dagegen in dem Nitrophenylammonium ein Kation, das mit demselben Anion in Reaktion tritt.

rechnung der mit Schwefelzusatz ausgeführten Reihen anwendet. Es ist mir nicht gelungen, eine theoretische Grundlage für diese Gleichung zu finden.

Ich glaube, als den wahrscheinlichsten Grund für die starken Abweichungen von der Reaktion erster Ordnung die Wirkung des Polysulfides annehmen zu dürfen. Im vierten Abschnitt ist gezeigt worden, dass Polysulfide die Reduktion der Nitrogruppe viel schneller bewirken, als Sulfhydrate. Ferner deuten die dort mitgeteilten Resultate darauf, dass ein Polysulfid mit zwei Mol. Nitrobenzolsulfosäure reagiert. Schon diese Beobachtung würde zur Aufstellung einer Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)\,C_{NaSH} + k'(a-x)^2\,C_{Na_2S_2}$$

führen, deren Integral lautet.

$$k\,C_{NaSH}\,t = \ln\frac{a}{a-x} - \ln\frac{a+b}{a+b-x},$$

worin b die Bedeutung $\frac{k\,C_{NaSH}}{k'\,C_{Na_2S_2}}$ hat.

Für b wurde aus den Anfangswerten zweier Reihen mit 0·1-norm. Sulfhydrat, die in die obige Differentialgleichung eingesetzt wurden, der Wert 0·022 gefunden. Damit sind dann die Konstanten $\mathfrak{k}\,C_{NaSH}$ in den Tabellen berechnet. Sie stimmen, wie man sieht, nicht schlecht überein. Namentlich die Reihen mit kleinern Sulfhydratkonzentrationen stimmen sowohl einzeln für sich, als auch im Vergleich untereinander gut überein. Der Änderung der Sulfhydratkonzentrationen wurde bei der Berechnung so Rechnung getragen, dass b umgekehrt proportional der Sulfhydratkonzentration angenommen wurde, da ja, wenn C_{NaSH} auf die Hälfte herabgeht, $C_{Na_2S_2}$ auf etwa den vierten Teil sinken muss.

Dadurch, dass b bekannt ist, lässt sich auch k', die Geschwindigkeit der Reduktion mit Polysulfid, berechenen. Nehmen wir z. B. die Versuche mit 0·05-norm. $NaSH$, so ist $\mathfrak{k}\,C_{NaSH} = 0{\cdot}0016$. $C_{Na_2S_2}$ ist nach den im zweiten Teil besprochnen für 0·05-norm. $NaSH$ zu 0·0009 anzunehmen, also für den Fall, dass alles Polysulfid als Disulfid vorhanden ist. Sind höhere Polysulfide anwesend, so ist der Wert noch kleiner. Mit $C_{Na_2S_2} = 0{\cdot}0009$ erhält man:

$$k' = \frac{0{\cdot}0016}{0{\cdot}044\,.\,0{\cdot}0009} = 40.$$

Da bei der Berechnung von $\mathfrak{k}\,C_{NaS}$ mit gemeinen Logarithmen gerechnet wurde, so ist dieser Wert noch mit 2·3026 zu multiplizieren,

was 92 ergibt. Nun ist bei der Reduktion der *m*-Nitrobenzolsulfonate mit Disulfid ohne Schwefelwasserstoff die Konstante zu etwa 10 gefunden worden. Daraus darf man wohl den Schluss ziehen, dass die Reduktion bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff anders verläuft, als mit Polysulfid allein.

Dafür lässt sich auch, die Richtigkeit der zuletzt mitgeteilten Auffassung des Reduktionsvorganges vorausgesetzt, noch ein anderes Argument anführen. Betrachtet man z. B. die Reduktion einer 0·05-norm. Sulfonatlösung mit 0·1-norm. Sulfhydrat und Schwefelwasserstoff unter Normaldruck, so ergibt sich die Gesamtgeschwindigkeit v als Summe zweier Geschwindigkeiten, der Sulfhydrat- und der Polysulfidwirkung entsprechend. Wir bekommen so als Anfangsgeschwindigkeit:

$$v = 0{\cdot}0691 \,.\, 0{\cdot}1 \,.\, 0{\cdot}05 + 92 \,.\, 0{\cdot}00342 \,.\, 0{\cdot}0025.$$

0·0691 ist die Geschwindigkeitskonstante der Sulfhydratreduktion $\left(\frac{0{\cdot}003 \,.\, 2{\cdot}3026}{0{\cdot}1}\right)$, 92 die der Polysulfidreduktion, 0·00342 ist die Konzentration des Polysulfides (vgl. Tabelle 4). Der auf die Sulfhydratwirkung entfallende Geschwindigkeitsanteil ist 0·000345, der Polysulfidwirkung entspricht 0·000787. Würde nun derselbe Versuch unter dem doppelten Schwefelwasserstoffdruck ausgeführt werden, so müsste der Verdopplung der Schwefelwasserstoffkonzentration wegen die Polysulfidkonzentration auf die Hälfte herabgehen, denn zwischen den Konzentrationen von Schwefelwasserstoff und Polysulfid besteht ja die Relation:

$$\varkappa = \frac{[NaSH]^2}{[Na_2S_2] \,.\, [H_2S]}$$

Dann müsste der der Polysulfidwirkung entsprechende Geschwindigkeitsanteil auch auf die Hälfte heruntergehen, und die Gesamtgeschwindigkeit wäre 0·000345 + 0·000394 = 0·000739, statt 0·001132. Nun haben aber alle Versuche ergeben, dass Erhöhung des Schwefelwasserstoffdruckes ohne Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Dies ist, immer die Richtigkeit obiger Erklärung des Reaktionsverlaufes vorausgesetzt, nur so zu deuten, dass die messbare Reaktion des Polysulfides zwischen zwei Mol. Nitrokörper, einem Mol. Polysulfid und einem Mol. Schwefelwasserstoff verläuft. Die Konzentration des Schwefelwasserstoffes wird unter erhöhtem Druck in demselben Masse vergrössert, als die des Polysulfides sinkt. Ist v' die Geschwindigkeit der Polysulfidwirkung, so ist diese gegeben durch:

$$v' = k' \,.\, C_{H_2S} \,.\, C_{Na_2S_2} \,.\, C^2_{NO_2}.$$

k' ist dann die früher so bezeichnete Grösse (92), dividiert durch die Löslichkeit des Schwefelwasserstoffes bei Atmosphärendruck (etwa 0·1-norm.). Das Produkt $C_{H_2S} \cdot C_{Na_2S_2}$ ist eine konstante Grösse. Hier in diesem speziellen Fall erklärt sich die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration eines reagierenden Stoffes so, dass durch das Anwachsen derselben die Konzentration eines andern entsprechend erniedrigt wird.

Über die Wirkungsweise des Polysulfides lassen sich aus den in dieser Arbeit mitgeteilten Versuchen noch weitere Schlüsse ziehen. Bei den Reduktionen im Schwefelwasserstrom ohne Schwefelzusatz erfolgt die Abscheidung von freiem Schwefel erst nach einer bestimmten Zeit. Man sollte erwarten, dass dies dann eintritt, wenn so viel Schwefel durch die Reduktionen gebildet ist, als dem Polysulfidgehalt bei der betreffenden Sulfhydrat- und Schwefelwasserstoffkonzentration entspricht. Dies ist aber nicht der Fall. Die bis zur Zeit der Schwefelausscheidung entstandenen Schwefelmengen, die ja leicht zu berechnen sind, da auf 1 Mol reduziertem Nitrokörper rund 2·2 Atome Schwefel entstehen müssen, übertreffen die dem Gleichgewicht entsprechenden um ein Vielfaches. Wir haben anfänglich diese scheinbare Anomalie auf Übersättigung zurückführen wollen, da aber die Schwefelausscheidungszeiten t_s bei ganz verschiedenen Versuchsanordnungen keine wesentliche Änderung zeigten, so muss hier eine mit der Reaktion verbundene Eigentümlichkeit angenommen werden. Diese besteht offenbar darin, dass der Nitrokörper imstande ist, eine gewisse Menge Polysulfid zu binden, und zwar müssen, wie aus den folgenden Rechnungen hervorgeht, gleiche Moleküle zu einer Doppelverbindung zusammentreten.

Ein Beispiel zeigt am besten, wie die Berechnung vorzunehmen ist. Ich nehme Tabelle 15 mit 0·16 Nitrokörper und 0·1 Sulfhydrat. Die Schwefelausscheidung erfolgt nach 4'. Die Konstante erster Ordnung k ist im ersten Intervall (9·5') 0·0123. Die nach 4' (t_s) noch vorhandene Menge wird nach der Gleichung gefunden:

$$0{\cdot}0123 \,.\, 4 = \log 0{\cdot}16 - \log (a - x_s)$$

und entspricht 0·1429. Reduziert ist also 0·16 — 0·1429 = 0·0171 Da 2·2 Schwefel für ein Mol Nitrokörper gebildet werden, so sind im Moment der Schwefelausscheidung 0·03762 Polysulfidschwefel in der Lösung vorhanden, und zwar zum Teil als Doppelverbindung, zum Teil als freies Polysulfid. Da nach Tabelle 4 in einer 0·1-norm. $NaSH$-Lösung bei Gegenwart von Schwefel und Schwefelwasserstoff 0·00342 Schwefel als Polysulfid gelöst sind, so ist diese Zahl von 0·03762 abzuziehen, und die Konzentration des in der Doppelverbindung ent-

haltenen Schwefels ist 0·0342. Um die Konzentration des freien Nitrokörpers zu finden, hat man 0·0342 von der Konzentration des gesamten Nitrokörpers (0·1429) abzuziehen und erhält so 0·1087. (Diese letzte Berechnung ist unter der Annahme gemacht, dass der Schwefel als S_2 an den Nitrokörper gebunden ist. Man kann auch die Berechnung mit S_3, S_4 usw. ausführen, doch übt dies auf die Konstanz der Gleichgewichtskonstanten keinen wesentlichen Einfluss aus.) Um nun die Gleichgewichtskonstante K zu finden, hat man die Gleichung aufzustellen:

$$K = \frac{\text{freier Nitrokörper} \times \text{freies Polysulfid}}{\text{Doppelverbindung}}$$

$$= \frac{0{\cdot}1087 \,.\, 0{\cdot}00342}{0{\cdot}0342} = 0{\cdot}0109.$$

In derselben Weise wurde die Gleichgewichtskonstante für 14 andere, ohne Schwefelzusatz und unter Atmosphärendruck ausgeführte Versuchsreihen berechnet. Fast ausnahmslos stimmen die K-Werte mit dem oben erhaltenen leidlich überein. Nur in den Fällen, wo die Konzentration der Sulfhydratlösung (c) die der Lösung des Nitrokörpers (a) erheblich übersteigt, fallen die K-Werte zu niedrig aus. Dies ist der Fall bei $C_{NaSH} = 0{\cdot}1$ und $a < 0{\cdot}05$. Bei der Berechnung wurde die Konzentration des freien Polysulfides für $C_{NaSH} = 0{\cdot}1$ zu 0·00342 angenommen, entsprechend Tabelle 4, für $C_{NaSH} = 0{\cdot}05$ wurde 0·0009 gewählt, was sich aus 0·00342 mit Hilfe der Gleichgewichtsgleichung berechnen lässt.

Tabelle 130.

Tab.-Nr.	a	c	t_s	k	Freies NO_2	Doppel-verb.	K
9	0·05	0·05	6	0·00354	0·04325	0·00436	(0·0089)
39	0·05062	0·05	6	0·00297	0·04506	0·00354	0·0114
40	0·04983	0·05	5·5	0·00274	0·0429	0·00284	0·0144
41	0·02495	0·05	9	0·00227	0·0222	0 00163	0·0123
38	0·01252	0·1	48	0·00300	0·00464	0·00435	(0·0036)
13	0·025	0·1	20	0·00414	0·01453	0·00613	(0·0079)
37	0·0252	0·1	19	0·00464	0·01384	0·00674	(0·0060)
11	0·05	0·1	9·5	0·00623	0·03309	0·01059	0·0107
35	0·0514	0·1	9	0·00656	0·03392	0·01095	0·0106
36	0·0501	0·1	7·5	0·00641	0·03762	0·00751	(0·0177)
14	0·08	0·1	7	0·0071	0·05574	0·01561	0·0122
33	0·1	0·1	5·5	0·00846	0·07091	0·01893	0·0128
34	0·1006	0·1	5·75	0·00726	0·07672	0·01466	(0·0179)
15	0·16	0·1	4	0·0123	0·1087	0·0342	0·0109
57*	0·05	0·1	4·5	0·00727	0·04015	0·00622	0·0110
58*	0·025	0·1	13	0·00487	0·01586	0·00575	(0·0047)
						Mittel:	0·0118

Abgesehen von den Versuchen mit den oben erwähnten Konzentrationsverhältnissen stimmen nur zwei (34 und 36) nicht, was wohl auf Versuchsfehler zurückzuführen ist. Die mit * bezeichneten Versuche sind mit 2 Atm. Schwefelwasserstoffdruck ausgeführt. Bei ihrer Berechnung wurde für die Konzentration des freien Polysulfides entsprechend den Ausführungen über das Gleichgewicht in einem derartigen System der halbe Wert, wie bei den übrigen Versuchen mit $c = 0{\cdot}1$, also 0·0171 eingeführt. Wie man sieht, stimmt 57 sehr gut mit den übrigen überein, 58 gibt einen zu kleinen Wert, doch fällt dieser mit den aus 13 und 37, in denen gleichfalls das Verhältnis $a = 0{\cdot}025$, $c = 0{\cdot}1$ vorhanden ist, erhaltenen ziemlich zusammen. Die Versuche mit verdünntem Schwefelwasserstoff (Tabellen 27 bis 29) geben untereinander schlecht stimmende K-Werte.

Nachdem nun die Existenz einer in erheblicher Konzentration entstehenden Doppelverbindung aus gleichen Molekülen Nitrokörper und Polysulfid mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, anderseits die Reaktion zwischen Nitrokörper und Polysulfid in Hinsicht auf erstern von zweiter Ordnung und von der Konzentration des Schwefelwasserstoffes abhängig ist, so muss man die Geschwindigkeit dieses Reduktionsvorganges schreiben:

$$v' = k' C_{NO_2} \cdot \xi,$$

wobei die konstante HS_2-Konzentration schon in k' einbezogen ist, und ξ die Konzentration der Doppelverbindung bedeutet. Wir haben ferner:

$$\xi = (a - x - \xi)\, C_{Na_2S_2} K',$$

wo K' den reziproken Wert der oben berechneten Gleichgewichtskonstante K, also etwa 85, vorstellt, und $a - x - \xi$ die Konzentration des freien Nitrokörpers bedeutet. Ist c die Anfangskonzentration des Sulfhydrates, so gelangt man zu der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(b - x - \xi)\, C_{NaSH} + (a - x - \xi)^2\, C_{Na_2S_2} K' k'.$$

$$C_{NaSH} = c - 2\, C_{Na_2S_2} - 2\xi,$$

$$\xi = (a - x) \frac{C_{Na_2S_2} K'}{1 + C_{Na_2S_2} K'}, \quad a - x - \xi = (a - x) \frac{1}{1 + C_{Na_2S_2} K'},$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C_{Na_2S_2} K'}{(1 + C_{Na_2S_2} K')^2} (k' - 2k)(a - x) \left[\frac{(c - 2\, C_{Na_2S_2})(1 + C_{Na_2S_2} K')}{C_{Na_2S_2}(k' - 2k)} k + a - x \right]$$

Durch Integration erhält man:

$$k(c - 2\, C_{Na_2S_2})\, t = \frac{1}{1 + C_{Na_2S_2} K'} \left\{ \ln \frac{a}{a - x} - \ln \frac{a + b}{a + b - x} \right\},$$

worin der Ausdruck:

$$\frac{(c - 2\,C_{Na_2S_2})(1 + C_{Na_2S_2}K')\,k}{C_{Na_2S_2}K'\,(k' - 2\,k)} = b$$

gesetzt ist.

Das Integral fällt bis auf den Faktor $1 + C_{Na_2S_2}K'$ mit dem zuerst abgeleiteten zusammen.

Mit der Bildung einer Doppelverbindung von Nitrokörpern und Polysulfid hängt aller Wahrscheinlichkeit auch die Dunkelfärbung zusammen, die man beobachtet, wenn man Polysulfide, Disulfid oder Tetrasulfid, mit Lösungen der *m*-Nitrobenzolsulfonate zusammenbringt. Bei näherer Untersuchung wird sich wohl auch aus der Leitfähigkeit derartiger Gemenge etwas ergeben.

Was die Salze der *m*-Nitrobenzoesäure anbelangt, so verhalten sie sich bei der Reduktion denen der *m*-Nitrobenzolsulfosäure sehr ähnlich. Die Abweichungen von der Reaktion erster Ordnung liegen in derselben Richtung, die Konstanten steigen mit wachsender Konzentration des Nitrokörpers. Zusatz gleichioniger Elektrolyte erhöht die Reduktionsgeschwindigkeit. Hier liegen nicht so viele Versuche vor, dass eine genauere Berechnung von K, der Gleichgewichtskonstante von Nitrobenzoat und Polysulfid möglich wäre. Es sieht übrigens so aus, wie wenn sie grösser wäre, als bei den Nitrobenzolsulfonaten, ungefähr 0·02.

Bei der Berechnung nach der Formel:

$$Kct = \log\frac{a}{a - x} - \log\frac{a + b}{a + b - x}$$

wurde 0·051 als b für 0·2-norm. NaS_2H-Lösung angenommen. Die so gefundenen Konstanten sind in den betreffenden Tabellen unter $\mathfrak{k}c$ aufgeführt. Die in drei verschiedenen Konzentrationen vorgenommenen Versuche mit 0·2-norm. Sulfhydrat stimmen so berechnet gut überein, während dies bei dem Versuch mit 0·1-norm. $NaSH$ nicht der Fall ist. Es ist jedenfalls sehr wahrscheinlich, dass die Reduktionsgeschwindigkeit dieses Nitrokörpers sich auch aus zwei Teilen zusammensetzt, der nach der ersten Ordnung verlaufenden Reaktion mit dem Sulfhydrat und der Reaktion mit dem Polysulfid, die in Betreff des Nitrokörpers zweiter Ordnung ist. Ich möchte aber hier noch auf das abweichende Verhalten der *m*-Nitrophenyltrimethylammoniumsalze hinweisen. Auch bei diesem muss das Polysulfid eine Rolle bei der Reduktion spielen, wofür die Abweichungen der Konstanten vom einfachen Proportionalitätsgesetz bei Änderung der Sulfhydratkonzentration sprechen. Aus den Zeiten der Schwefelausscheidung lässt sich auch bei diesen Substanzen ableiten, dass eine Verbindung von Nitrokörper und Polysulfid entsteht. Trotzdem lassen

sich hier solche Abweichungen vom Reaktionsverlauf erster Ordnung, wie sie m-Nitrobenzolsulfosäure und m-Nitrobenzoesäure aufweisen, nicht wahrnehmen. Man ist zu der Annahme genötigt, dass in diesem speziellen Falle die Polysulfidreaktion in bezug auf den Nitrokörper von erster Ordnung ist. Ob dieses verschiedenartige Verhalten vielleicht darauf zurückzuführen ist, dass es sich hier um die Reduktion eines Kations, dort um die von Anionen handelt, ist möglich, lässt sich aber nicht beweisen.

Es bleibt noch zu erörtern, was es mit der von der Schwefelwasserstoffkonzentration unabhängigen Reaktion von Nitrokörper und Sulfhydrat für eine Bewandnis hat. Die Annahme, die die Veranlassung zu dieser Untersuchung war, nämlich dass das Sulfhydrat den Nitrokörper mit der bei der Reaktion messbaren Geschwindigkeit reduziert, und der Schwefelwasserstoff mit unendlich grosser Geschwindigkeit das Sulfhydrat regeneriert, kann scheinbar in ihrer ersten Hälfte nicht aufrecht erhalten werden. Sulfhydrat allein reduziert Nitroverbindungen sehr langsam, und erst wenn sich genügend Polysulfid gebildet hat, nimmt die Reduktion ein schnelleres Tempo an. Nehmen wir z. B. die erste Bestimmung in Tabelle 105 (0·1 NO_2, 0·15 Na_2S), so finden wir die Konstante 0·0137, die analoge Rechnung in Tabelle 107 (0·2 NO_2, 0·15 Na_2S) gibt 0·027. Beide Werte sind schon, der erste weniger, der zweite mehr, durch die schneller verlaufende Polysulfidreaktion beeinflusst und darum grösser, als der Gleichung:

$$v = k \,.\, C_{NO_2} \,.\, C_{NaSH}$$

entspricht. Die Konstante für die Sulfhydratreaktion bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff ist aber für die Nitrobenzolsulfosäure ca. 0·069, wie oben gezeigt wurde, wenn nämlich der der Polysulfidreaktion entsprechende Geschwindigkeitsanteil abgezogen wird, also ein beträchtlich höherer Wert. Man könnte vielleicht versucht sein, um für die Tatsache, dass Schwefelwasserstoff für sich allein Nitrokörper überhaupt kaum reduziert, Sulfhydrat für sich nur langsam, während beide Stoffe zusammen schnell reduzieren, eine Erklärung zu finden, anzunehmen, dass beide zusammen einen wirksamen Komplex, z. B. ein Ion (H_2S, HS') bilden. Indessen ist eine solche Annahme ausgeschlossen, denn sie würde eine Abhängigkeit von der Schwefelwasserstoffkonzentration involvieren, was den Tatsachen widerspricht. Aus demselben Grunde ist es unstatthaft, ein Additionsprodukt von Nitrokörper und Schwefelwasserstoff anzunehmen. Hingegen steht der Annahme nichts im Wege, dass sich in der Lösung von Nitrokörper und Sulfhydrat in geringer Konzentration eine Doppelverbindung dieser beiden Stoffe, bzw. ihrer

Ionen bildet, und dass diese befähigt ist, von Schwefelwasserstoff mit unendlich grosser Geschwindigkeit reduziert zu werden. Dann wäre das, was wir als Reduktionsgeschwindigkeit anzusehen gewohnt sind, nicht eine solche, sondern die Bildungsgeschwindigkeit der Doppelverbindung.

Es ist aber auch noch eine andere Erklärungsweise möglich. Die im vierten Abschnitt mitgeteilten Versuche haben ganz allgemein ergeben, dass die Reduktion der *m*-Nitrobenzolsulfonate niemals ganz zu Ende läuft. Auch bei grossem Überschuss an Nitrokörper bleibt eine gewisse Menge Sulfid übrig, die selbst bei tagelangem Stehen nicht verschwindet. Dies deutet darauf hin, dass der Reduktionsprozess ein reversibler ist. Man könnte sich nun denken, dass die erste Phase der Reaktion durch die Gleichung gegeben ist:

$$RNO_2 + HS' \rightleftarrows RNO + SOH',$$

die schon früher erwähnt ist, dass aber dieser Prozess durch ein Gleichgewicht begrenzt ist, welches nur eine ganz geringe Menge der Nitrosoverbindung entstehen lässt. Arbeitet man ohne Schwefelwasserstoff, so wird der Prozess erst weiter verlaufen können, wenn sich durch die sukzessive Bildung von Polysulfid, zu dessen erster Entstehung der niemals ganz auszuschliessende Luftsauerstoff den ersten Anstoss geben könnte, der Nitrosokörper weiter reduzieren lässt. Ist dagegen Schwefelwasserstoff vorhanden, so wird er das Gleichgewicht fortwährend stören, indem er sowohl den Nitrosokörper weiter reduziert (Nitrosobenzol z. B. gibt mit Schwefelwasserstoffwasser augenblicklich reichliche Schwefelausscheidung), als auch mit dem Komplex *SOH* Schwefel, Wasser und *SH*-Ion liefert. Dadurch wird das Fortschreiten der Reduktion ermöglicht. Ist die zuletzt gemachte Annahme die richtige, so ist die gemessene Geschwindigkeit wirklich die Reduktionsgeschwindigkeit, und zwar, wie bei allen bis jetzt gemessenen Geschwindigkeiten der Nitroreduktion, die Geschwindigkeit des Überganges des Nitrokörpers in eine Nitrosoverbindung.

Die katalytische Wirkung, welche Sulfhydrate auf die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Nitrokörper ausüben, schien, als ich diese Arbeit begann, ein besonders einfacher Fall zu sein, durch dessen Studium sich ein Einblick in die Wirkungsweise von Katalysatoren gewinnen lassen konnte. Die mehrjährige Beschäftigung mit dieser Reaktion hat aber ergeben, dass hier im Gegenteil äusserst komplizierte Verhältnisse vorliegen. Durch das gleichzeitige Auftreten von Polysulfiden treten Nebenerscheinungen auf, die den Einblick in den Reaktionsverlauf erschweren. Immerhin hat sich für die Erkenntnis der katalytischen Vorgänge einiges von Interesse ergeben. Die vor acht

Jahren theoretisch abgeleitete Möglichkeit, dass bei einem katalytisch beschleunigten Prozess die Konzentration eines der reagierenden Stoffe ohne Einfluss auf die Geschwindigkeit sein kann, hat eine unzweifelhafte experimentelle Bestätigung gefunden. Dabei hat es sich gezeigt, dass dieses scheinbar dem Massenwirkungsgesetz widerstreitende Phänomen auf verschiedene Weise zustande kommen kann. Bei der katalytischen Wirkung des Sulfhydrates muss dies so vor sich gehen, dass der Schwefelwasserstoff die Regenerierung desselben mit einer im Verhältnis zur Reduktionsgeschwindigkeit unendlich grossen Geschwindigkeit besorgt. Für die Wirkungsweise des Katalysators bestehen zwei Möglichkeiten, er kann durch Bildung einer leicht reduzierbaren Doppelverbindung wirken, oder aber, er besorgt selbst die Reduktion, und ich möchte glauben, dass diese zweite Erklärungsweise, die oben näher auseinandergesetzt ist, die grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Die andere Art, wie bei einem Prozess die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration eines reagierenden Stoffes eintreten kann, muss den reaktionskinetischen Verhältnissen zufolge bei der Katalyse mit Polysulfid vor sich gehen. Hier beteiligt sich der Schwefelwasserstoff selbst an dem Reduktionsprozess, zusammen mit dem Polysulfid, das aller Wahrscheinlichkeit in Form einer Doppelverbindung mit dem Nitrokörper reagiert. Die Konzentrationen des Schwefelwasserstoffes und des Polysulfides stehen im Verhältnis der Reziprozität zueinander, so dass ihr Produkt stets dieselbe Grösse behält.

Ich gebe zum Schluss eine Zusammenstellung der Minutenkonstanten der verschiedenen untersuchten Nitroverbindungen für die Reduktion mit Sulfhydrat und Schwefelwasserstoff. Dieselben beziehen sich für die Nitrosäuren auf 0·1-norm. Lösungen derselben mit 0·1-norm. $NaSH$, und zwar sind die Anfangswerte k_1 aus den Versuchsreihen ohne Schwefelzusatz genommen, für die Salze des m-Nitrophenyltrimethylammoniums beziehen sie sich auf 0·01-norm. Lösungen und 0·01-norm. Sulfhydrat.

m-Nitrobenzolsulfsäure	$C_6H_4 \begin{matrix} SO_3H(1) \\ NO_2(3) \end{matrix}$	0·0085,
p-Nitrotoluolsulfosäure	$C_6H_3 \begin{matrix} CH_3(1) \\ SO_3H(2) \\ NO_2(4) \end{matrix}$	0·0018,
o-Nitrobenzoesäure	$C_6H_4 \begin{matrix} COOH(1) \\ NO_2(2) \end{matrix}$	0·00001,

m-Nitrobenzoesäure	$C_6H_4 \langle {COOH(1) \atop NO_2(3)}$	0·0014,
p-Nitrobenzoesäure	$C_6H_4 \langle {COOH(1) \atop NO_2(4)}$	0·008,
m-Nitrophenyltrimethylammoniumbromid	$C_6H_4 \langle {N(CH_3)_3Br(1) \atop NO_2(3)}$	0·0045,
m-Nitrophenyltrimethylammoniumchlorid	$C_6H_4 \langle {N(CH_3)_3Cl(1) \atop NO_2(3)}$	0·0046.

Die beiden letztgenannten Stoffe, deren Konstanten für 0·01-norm. Sulfhydrat gelten, werden also ganz bedeutend schneller reduziert, als die Salze der nitrierten Säuren. Werden die Konstanten der Nitrosäuren mit denen verglichen, die sich auf die Reduktion derselben Stoffe mit Zinnchlorür und Salzsäure, bzw. mit alkalischen Zinnoxydullösungen beziehen[1]), so findet man, dass die Geschwindigkeit der Reduktion mit Schwefelwasserstoff im allgemeinen von derselben Grössenordnung ist, wie die Zinnchlorürreduktion. (Es ist zu berücksichtigen, dass die obigen Konstanten sich auf 0·1-norm. *NaSH* beziehen, die der Zinnreaktion auf 1-norm. Zinnchlorür und 1-norm. Salzsäure.) Das Verhältnis der Konstanten für beide Reduktionsmittel differiert bei den einzelnen Stoffen stark. Was den Einfluss der Stellung der Nitrogruppe anbelangt, so zeigt es sich, dass bei der Schwefelwasserstoffreduktion der so oft beobachtete, verzögernde Einfluss der Orthostellung sehr stark zum Ausdruck kommt, während bei der Zinnreaktion *o*-Nitrobenzoesäure schneller reduziert wird, als die Metaverbindung. Bei der Reduktion mit alkalischer Zinnlösung steigen zwar die Geschwindigkeiten gleichfalls von der Ortho- zur Parastellung, doch sind alle drei von der gleichen Grössenanordnung.

Zusammenfassung.

1. Bei der Reduktion von Nitrokörpern mit Sulfhydraten und Schwefelwasserstoff entstehen als Hauptprodukte Hydroxylaminoverbindungen.

2. Die Reduktionsgeschwindigkeit ist ungefähr proportional der Konzentration des Sulfhydrates, steigt aber doch etwas rascher an, als diese.

3. Die Geschwindigkeit der Reduktion im Schwefelwasserstoffstrom

[1]) Vgl. die Zusammenstellung Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 452 (1900).

ist von der Konzentration des Schwefelwasserstoffes in der Lösung so gut wie unabhängig.

4. Bei der Reduktion von Salzen nitrierter Basen lässt sich der zeitliche Verlauf durch die Gleichung für Reaktionen erster Ordnung zum Ausdruck bringen. Zusatz gleichioniger Elektrolyte verlangsamt die Reaktion.

5. Salze nitrierter Säuren werden bei Anwesenheit gleichioniger Elektrolyte schneller reduziert. Der Reaktionsverlauf ist bei diesen Verbindungen durch eine kompliziertere Gleichung, als die von erster Ordnung zum Ausdruck zn bringen. Die folgende Gleichung gibt in vielen Fällen befriedigende Resultate:

$$kct = \ln \frac{a}{a-x} - \ln \frac{a+b}{a+b-x}.$$

Die Abweichung vom einfachen Reaktionsverlauf wird auf die Wirkung des während der Reduktion entstehenden Polysulfids zurückgeführt, das mit zwei Mol. Nitrokörper zu reagieren scheint.

6. Bei der Reduktion von Nitrokörpern mit Sulfiden oder Polysulfiden bei Abwesenheit von Schwefelwasserstoff entstehen Amidoverbindungen. Das als Endprodukt auftretende Thiosulfat ist sekundär gebildet. Die primären Produkte sind Hydroxyde und höhere Polysulfide, die sich verhältnismässig langsam zum Thiosulfat umsetzen.

7. Es werden die Möglichkeiten erörtert, unter welchen sich die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Schwefelwasserstoffkonzentration reaktionskinetisch erklären lässt.

Kristiania, Chemisches Universitätslaboratorium,
im September 1909.

Ein Beitrag zur Existenzfrage des Argento-Argentigleichgewichtes.

Von

K. Jellinek.

(Eingegangen am 2. 11. 09.)

Einleitung.

Durch die photochemischen Untersuchungen R. Luthers[1]), sowie durch die Versuche von Richards, Collins und Heimrod[2]) über das elektrochemische Äquivalent des Silbers war die Existenz von Salzen des halbwertigen Silbers wahrscheinlich gemacht. Diese Versuche im Verein mit eigenen veranlassten E. Bose[3]) zu vermuten, dass zwischen metallischem Silber und ein- sowie einhalbwertigem Silberion ein Gleichgewicht bestehe, entsprechend der Gleichung:

$$Ag^{\cdot} + Ag\,(\text{met.}) \rightleftarrows Ag_2^{\cdot}.$$

Dieses Gleichgewicht muss sich, den Versuchen Boses folgend, wenn es überhaupt besteht, mit steigender Temperatur immer mehr auf die Seite des Argentoions verschieben, d. h. bei höherer Temperatur muss in einer mit metallischem Silber in Berührung stehenden Silbernitratlösung mehr halbwertiges Silberion vorhanden sein, als bei niedriger Temperatur.

Dieses Gleichgewicht findet seine Analoga in andern Gleichgewichten zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen eines und desselben Metalles, von denen bereits das Cupro—Cupri-[4]), Mercuro—Mercuri-[5]), Ferro—Ferri-[6]), Stanno—Stanni-[6])Gleichgewicht eingehend untersucht wurden, während nach den Versuchen von E. Bose[3]) und Denham[7]) die analogen Gleichgewichte:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 628 (1900).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **32**, 321 (1900).

[3]) Z. f. Elektroch. **13**, 477 (1907); **14**, 314 (1908); **14**, 85 (1908).

[4]) E. Abel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 361 (1901); Förster u. Seidel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, 106 (1897).

[5]) E. Abel, loc. cit.

[6]) C. Fredenhagen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 396 (1907); R. Peters, Zeitschr. f. physik. Chemie **26**, 193 (1898).

[7]) Journ. of the chem. Soc. **93**, 424 (1908); **93**, 833 (1908).

$$\begin{aligned}
Pt\,(\text{met.}) &+ Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Pt^{\cdot\cdot},\\
2\,Au\,(\text{met.}) &+ Au^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows 3\,Au^{\cdot},\\
Pb\,(\text{met.}) &+ Pb^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Pb^{\cdot},\\
Cd\,(\text{met.}) &+ Cd^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cd^{\cdot},\\
Te\,(\text{met.}) &+ Tr^{\cdot} \rightleftarrows Tr_2^{\cdot},\\
Bi\,(\text{met.}) &+ 2\,Bi^{+++} \rightleftarrows 3\,Bi^{\cdot\cdot}
\end{aligned}$$

vorläufig erst vermutet werden.

Das Argento—Argentigleichgewicht hat nun besonderes Interesse durch das darin auftretende halbwertige Argentoion, dessen Salze für die Photographie allem Anscheine nach eine sehr wichtige Rolle spielen.

Auf Anregung von Professor Bose versuchte ich, die Existenz dieses Gleichgewichtes sicher zu stellen und seine Konstanten exakt zu messen. Die angestellten Experimente führten, wie gleich vorweg genommen sei, nicht zu dem gewünschten Ziel, gleichwohl scheinen sie mir aber als erster Beitrag zu der angeregten Frage wichtig und der Veröffentlichung nicht unwert zu sein.

Die Versuchsanordnung war eine ganz einfache. Es wurde metallisches, fein verteiltes Silber mit einer Silbernitratlösung von bekanntem Titer in zugeschmolzenen evakuierten oder mit Stickstoff gefüllten Glasgefässen mit oder ohne Belichtung bei verschiedenen Temperaturen kräftig geschüttelt und nach kürzerer oder längerer Zeit die Veränderung des Silbertiters durch Bildung von Argentoionen festgestellt. Von vornherein war zu erwarten, dass die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung der Oberfläche des angewendeten Silbers proportional sein dürfte, deshalb wurde fein verteiltes Silber benutzt. Desgleichen konnte man voraus vermuten, dass die Belichtung und die Gegenwart von Sauerstoff, der das Argentoion oxydieren konnte, von Einfluss sein dürften. Es wurden daher teils belichtete, teils unbelichtete Schüttelversuche im Vakuum oder in einer reinen Stickstoffatmosphäre ausgeführt.

Als Temperaturbad diente bei den Lichtversuchen ein Blechkasten, der zur Wärmeisolation mit Filz umkleidet war, und in dessen vier obern Ecken Glühlampen brannten. Die Lampen dienten gleichzeitig zur Belichtung und zur Heizung. Die zugeschmolzenen, gläsernen, mit Silber und Silbernitrat beschickten Rundkölbchen waren mittels Suberitringe und Drähten auf einem Wägelchen fest montiert, das auf am Boden des Blechkastens befindlichen Schienen mittels eines die Kastenwand durchbrechenden Stabes und eines mit diesem gekuppelten Motors so rasch hin und her bewegt wurde, dass der ganze Inhalt der Kölbchen

kräftig durcheinander wirbelte. Das bewegte Wägelchen besorgte auch die Rührung der Luft so gut, dass im ganzen Kastenraum, ausgenommen die unmittelbare Umgebung der Lampen, eine bis auf 2° konstante Temperatur herrschte. Sollte ein Versuch bei Tageslicht gemacht werden, so wurde eine Wand des Kastens durch eine Glasscheibe ersetzt.

Bei den Dunkelversuchen wurde entweder die gleiche Apparatur verwendet, nur mit dem Unterschiede, dass von aussen mit einem Gasbrenner statt von innen mit den Glühlampen geheizt wurde, oder die Rundkölbchen wurden in einem mit Paraffin bedeckten Wasserbad horizontal hin und her geschüttelt, oder es wurden endlich zugeschmolzene Reagensröhren, die in auswattierten Blechhülsen staken, in einem Wasserparaffinbad in derart schaukelnde Bewegung versetzt, dass das Silber von dem einen Ende des Rohres durch die Silbernitratlösung in das andere Ende fiel, wieder zurücksank, und sich dies Spiel immer wiederholte.

Analytisches.

Am bequemsten war es, die Konzentration des Argentoions durch Zunahme des Silbertiters in folgender Weise zu bestimmen. Von der reinen verwendeten Ausgangssilberlösung wurde eine kleine bekannte Gewichtsmenge stets auf 150 ccm H_2O verdünnt, mit 1 ccm Salpetersäure und 2 ccm Eisenalaunlösung als Indikator versetzt und mit einer reinen, ca. $^1/_{10}$- oder $^1/_{50}$-norm. Rhodankaliumlösung nach Volhard[1]) titriert. Die einem Gramm der Silberlösung entsprechende Menge (a ccm) der Rhodanlösung war somit bekannt. Nach Beendigung des Schüttelversuches und Erkalten im Vakuum wurde eine bestimmte Gewichtsmenge der geschüttelten Lösung mit 1 ccm konzentrierter HNO_3 zwecks Oxydation des etwa gebildeten Argentoions gekocht, mit 150 ccm kaltem Wasser verdünnt und mit derselben $^1/_{10}$-norm. Rhodanlösung (resp. bei kleinen Titerveränderungen mit einer ca. $^1/_{50}$-norm. Rhodanlösung) titriert. Es ergaben sich jetzt für 1 g der Silberlösung b ccm verbrauchter Rhodanlösung.

War $b > a$, so ergab $\frac{b-a}{2a-b}$ das Verhältnis der Konzentration des Argentoions zu der des Argentiions, welches nach dem Massenwirkungsgesetz für konstante Temperatur konstant sein musste, wenn Silber als Bodenkörper vorhanden war, und das Gleichgewicht überhaupt galt. $\frac{200\,(b-a)}{b}$ drückte dann aus, wieviel Prozente des insgesamt in der Lösung

---

[1]) Lieb. Ann. **190**, 23 (1878).

vorhandenen Silbers Argentosilber waren, und diese Zahl ist bei Titerzunahme in den folgenden Tabellen verzeichnet. War $b < a$, so gab der Ausdruck $\frac{100(a-b)}{a}$ die prozentische Abnahme des Silbertiters an. Dieser Ausdruck ist in den folgenden Tabellen bei einer Titerabnahme verzeichnet.

Die Anwendung dieser Methode hatte nur dann Sinn, wenn erstens beim Abkühlen der Kölbchen vor der Analyse keine Verschiebung des Gleichgewichtes eintrat, und wenn zweitens die Veränderung des Silbertiters der geschüttelten Lösung gegenüber der ursprünglichen nur durch Auflösung oder Ausfällung des Silbers, nicht etwa aber auch durch andere Umstände, z. B. durch Verdampfung des Wassers beim Evakuieren herbeigeführt wurde.

Dass nun einerseits eine Gleichgewichtsverschiebung bei schneller Abkühlung eintritt, ist bei diesem heterogenen Gleichgewicht sehr unwahrscheinlich und durch die Versuche auch gar nicht nahe gelegt; und dass anderseits eine Titerveränderung der Lösung beim Evakuieren der Kölbchen an der Wasserstrahl- oder Quecksilberluftpumpe eintrat, wurde durch Eiskühlung der Kölbchen aufs sorgfältigste vermieden. Bei einem blinden Versuche brauchte z. B. 1 g der in das Kölbchen eingefüllten Silbernitratlösung vor dem Auspumpen an der Quecksilberluftpumpe 5·049 ccm einer Rhodanlösung, nach dem Auspumpen 5·053 ccm, das bedeutet 1 Promille Zunahme. Innerhalb der Fehlergrenzen wird also der Titer der Silberlösung durch das Auspumpen nicht geändert.

Waren dagegen Veränderungen des Silbertiters durch Verdampfen nicht ausgeschlossen, was bei Zirkulationsversuchen (siehe unten) der Fall war, so wurde das Verhältnis von Silber zu Stickstoff in der zu untersuchenden Lösung bestimmt.

A. Schüttelversuche mit Formaldehydsilber ohne Katalysator.

Ich lasse nun in Tabelle 1 eine Reihe von Schüttelversuchen folgen, die alle mit reinem, fein verteiltem Silber, ohne jeden katalytischen Zusatz ausgeführt wurden. Das fein verteilte Silber wurde in der Weise gewonnen, dass Silbernitratlösung, die entweder aus Kahlbaumschem Silber durch Lösen in Salpetersäure oder direkt durch Auflösung von reinstem $AgNO_3$ in Wasser erhalten wurde, mit reiner Soda- und mit Formaldehydlösung gekocht, dann das reduzierte Silber abfiltriert, mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen und schliesslich bei ca. 100° getrocknet wurde.

Die Versuche sind in Tabelle 1 chronologisch geordnet in der

Reihenfolge, wie sie angestellt wurden. Die Versuche 1 bis 3, die bei Zimmertemperatur angestellt wurden, gaben innerhalb der Fehlergrenze der Titration (2 Promille) keinen Effekt. Die Versuche 4 bis 6, die mit viel Silber (50 g) im Halbdunkel[1]) angestellt wurden, zeigen einen sehr grossen Effekt. Die Versuche 7 bis 18 haben alle das gemein, dass sie nur kleine Silbermengen (ca. 1 g) verwenden. Sie zeigen entweder keinen Effekt oder kleine Abnahmen des Silbertiters, die auf den Fett- und Alkaligehalt des Glases zurückzuführen sein dürften. Diesem Übelstande hilft auch sorgfältige Vorbehandlung des Glases mit Kaliumbichromatschwefelsäure nicht ab. Da möglicherweise ultraviolette Strahlen, die von gewöhnlichem Glas absorbiert werden, zur Einstellung des Gleichgewichtes nötig waren, wurden auch Versuche (16 und 18) mit Uviolglas gemacht, ohne zum Ziele zu führen. Die Einstellung des Effektes schien somit nicht von der Belichtung oder der Glassorte, sondern von der Grösse der Silberoberfläche abzuhängen.

Die Versuche 19 bis 23, in denen wieder viel Silber angewendet wurde, bestätigten diesen Schluss. Sowohl mit als ohne Belichtung stellte sich in kurzer Zeit ein starker Effekt ein. Bei 100° würden nach den Versuchen 19 bis 23 in einer mit Silber geschüttelten Silbernitratlösung mindestens 10% des Gesamtsilbers als Argentoion vorhanden sein. Wenn es auch weiterhin nicht gelang, die Spuren des Katalysators, der die Einstellung dieses Gleichgewichtes beschleunigt, zu ermitteln, und so die gefundenen Werte zu reproduzieren, und wenn diese auch noch nicht konstant sind, so sind die Versuche 19 bis 23 doch mit völliger Sicherheit beobachtet.

Bei den Versuchen 4 bis 6 hingegen kann infolge Hindurchleitens von Stickstoff durch die 80° heisse Silbernitratlösung vor dem Abschmelzen der Kölbchen etwas Wasser verdampft sein, so dass die Zahlen etwas zu hoch sein dürften.

Eine Stütze dafür, dass das in Lösung gegangene Silber als Argentoion vorlag, hätten die Schüttelversuche durch Elektrolysen finden sollen. Leider aber sparte ich diese für weitere Versuche auf, bei denen ich dann nicht mehr die Einstellung des Gleichgewichtes erreichte. Ich kann somit nur über eine einzige Elektrolyse (Versuch 40) berichten.

Die bei 91° geschüttelte Lösung von Versuch 22 wurde bei Zimmertemperatur in einem Becherglase unter Kohlensäure derart elektrolysiert, dass ein Silberdraht die Anode und ein rasch rotierender dünner

[1]) Das Wasserparaffinbad stand in der Nähe des Fensters.

Tabelle 1.

Nr. des Versuches	Temperatur	Belichtung	Verwendete Glasgefässe	Menge des festen Ag in g	Verwendete $AgNO_3$-Lösung: Gehalt $AgNO_3$ im Liter	Menge in ccm	Atmosphäre	Dauer des Schüttelns
1	22°	Tageslicht	Rundkölbchen aus gewöhnlichem Glas à 100 ccm	ca. 50	88·459 g	ca. 50	Stickstoff	12 Tage
2	"	"		"	"	"	"	30 "
3	"	"		"	"	"	"	" "
4	84	Halbdunkel, Wasserparaffinbad		"	"	"	"	4½ "
5	"	"		"	"	"	"	4½ "
6	"	"		"	"	"	"	8 "
7	80	dunkel	Reagensröhren aus gewöhnlichem Glas (15 ccm)	1	"	10	Vakuum	14½ "
8	"	"		"	"	"	"	" "
9	"	"		"	"	"	"	" "
10	100	4 Glühlamp. (à 32 Kerzen) halbe Belichtung		"	"	"	"	2 "
11	150	4 Glühlampen volle Belichtung		"	"	"	"	4 "
12	"	"		"	"	"	"	" "
13	"	"		"	"	"	"	7 "
14	"	"		"	"	"	"	" "
15	73	Tageslicht		"	"	"	"	5 "
16	"	"	Reagensrohr aus Uviolglas (15 ccm)	"	"	"	"	" "
17	87	"	Reagensrohr aus gewöhnlichem Jenaerglas (15 ccm)	"	"	"	Luft	" "
18	"	"	Reag.-Rohr-Uviol	"	"	"	" Vakuum	" "
19	103	4 Metallfadenlampen à 50 Kerzen	Rundkölbchen aus gewöhnlichem Glas (100 ccm)	72	82·190	70		1 "
20	97			"	"	"	"	½ "
21	91	dunkel	Rundkölbchen aus gewöhnlichem Glas (50 ccm)	30	"	30	"	1 "
22	"	"		"	"	"	"	" "
23	"	"		"	"	"	"	" "
24	"	"		"	"	"	"	" "
25	90	"		"	"	"	"	" "
26	"	"		"	"	"	"	" "
27	70	"		"	"	"	"	6 "
28	"	"		"	"	"	"	" "
29	90	"		"	"	"	"	2 "
30	"	"		"	"	"	"	" "
31	70	"		"	"	"	"	7 "
32	"	"		"	"	"	"	" "
33	"	"		"	"	"	"	" "
34	"	"		"	"	"	"	" "
35	91	"		"	84·860	"	"	1 "
36	"	"		"	"	"	"	" "
37	"	"		"	"	"	"	" "
38	"	"		"	"	"	"	" "
39	"	"		"	"	"	"	" "

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Analytische Daten: Ursprüngliche Lösung		Geschüttelte Lösung		Veränderung des Silbertiters		Bemerkungen
Gramme	Äquival. $KSCN$-Lösung in ccm	Gramme	Äquival. $KSCN$-Lösung in ccm	Zunahme $\frac{(b-a)200}{b}$	Abnahme $\frac{(a-b)100}{a}$	
12·333	309·84 ca. $^1/_{50}$-n.	9·240	232·27 ca. $^1/_{50}$-n.	Kein Effekt		
9·573	240·9 ca. $^1/_{50}$-n.	8·311	209·45 ca. $^1/_{50}$-n.	„		
„	240·9 ca. $^1/_{50}$-n.	7·659	191·94 ca. $^1/_{50}$-n.	„		
{10·742 9·895	54·18 50·00	8·410	44·1	} 6·7 %		
„	„	6·631	34·5			
„	„	9·272	49·86	12·23 %		
„	„	7·079	35·70	Kein Effekt		Ohne Bhdlg. d. Glasgef. m. $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4.
„	„	5·367	26·90		0·74 %	
„	„	5·874	29·28		1·28	„
„	„	7·334	37·22	1·02 %		Mit „
„	„	6·880	34·10	—	1·84	Ohne „
„	„	7·960	39·90	—	0·75	Mit „
„	„	6·107	30·13	—	2·27	Mit „
„	„	8·104	40·00	—	2·27	Ohne „
„	„	5·953	29·65	—	1·40	Mit „
„	„	7·157	36·10	Kein Effekt		Mit „
„	„	9·537	47·55	—	1·27 %	Ohne „
„	„	7·868	39·60	Kein Effekt		Ohne „
8·431	36·10	6·013	27·16	10·62 %	—	—
„	„	6·926	31·10	9·29	—	Das Kölbchen von 19 wieder zugeschmolzen und $^1/_2$ Tag bei 97° geschüttelt. Kölbchen von 19 u. 20.
„	„	10·510	47·50	10·62	—	
„	„	9·415	41·65	6·46	—	
„	„	10·741	47·90	8·07	—	
„	„	10·413	46·38	8·07	—	Vor d. Anal. 24h b. 22° stehen gelassen.
6·416	57·20	10·588	95·24	} 1·69	—	} Silber grobkörnig geworden.
„	„	10·561	94·70			
„	„	10·676	95·50	Kein Effekt		„
„	„	10·515	94·60	1·69 %		„
„	„	10·527	93·85	Kein Effekt		Frisches Silber genommen.
„	„	8·030	71·70	„		„
„	„	10·530	93·80	„		„
„	„	9·550	85·20	„		„
„	„	10·239	91·65	} 0·81 %		Anderes Silber.
„	„	10·818	96·89			„
{10·522 7·837	97·75 73·00 }	10·580	97·83		} 0·3-0·6 %	} Silber, statt mit CH_3COOH mit H_2SO_4 gewaschen.
„	„	9·467	88·00			
„	„	8·048	74·70			
„	„	9·714	90·00			
„	„	10·429	97·00			

Platindraht die Kathode bildete. Dieser Platindraht war zwischen zwei versilberten Messingplättchen, die mittels kleiner versilberter Schrauben zusammengepresst werden konnten, an seinem obern Ende eingeklemmt und mit dem untern, ebenfalls eingeklemmten Ende eines zweiten Platindrahtes, der in das rotierende Glasrohr eingeschmolzen war, in leitende Verbindung gesetzt. Im Stromkreis befanden sich ausser der beschriebenen Zelle zwei Silbermikrovoltameter [1]), mit reiner $AgNO_3$-Lösung gefüllt, ein empfindliches Ampèremeter, ein Widerstand und die Stromquelle. Die zwei Kathoden der Voltameter und die der Elektrolysierzelle wurden vor und nach dem Versuche nach erfolgtem Waschen und Trocknen mit der Nernstschen Mikrowage gewogen. Elektrolysiert wurde durch zwei Stunden mit einem Strome von $1{\cdot}56 . 10^{-4}$ Amp. Nach der Elektrolyse betrug die Zunahme der beiden Voltameterkathoden 52·2, resp. 52·0 mit dem Fernrohr abgelesene Skalenteile der Mikrowage, während die Kathode der Elektrolysierzelle um 53·1 Skalenteile schwerer war ($^1/_{10}$ Skalenteil lässt sich noch gut schätzen!). Es waren also $\frac{2{\cdot}0 . 100}{53{\cdot}1} = 3{\cdot}77\%$ des elektrolysierten Silbers in Form von Argentoion vorgelegen.

Elektrolysiert man eine im Argento-Argentigleichgewicht befindliche Silberlösung mit so schwachen Strömen ($10^{-4} - 10^{-6}$ Amp.), dass keine Gleichgewichtsstörung zu befürchten ist, durch einige Stunden bei der Gleichgewichtstemperatur, so kann man erwarten, dass die Argento- und Argentiionen, deren Zersetzungsspannungen aus der Gleichgewichtslösung gleich gross sind, auch in dem Gleichgewichtsverhältnis aus der Lösung herauselektrolysiert werden. Dieses Verhältnis würde also durch die Elektrolyse ermittelbar sein. Da durch die Schüttelversuche die Zunahme des Silbertiters bekannt ist und somit auch die Konzentration des Argentoions — wenn man die wahrscheinliche Annahme macht, dass alles Argentosalz bei seiner geringen Konzentration dissociiert ist — so kann man aus dem durch die Elektrolyse ermittelten Verhältnis zwischen der Konzentration der Argenti- und Argentoionen die Konzentration der erstern berechnen.

Man könnte so eventuell auch für konzentrierte Silbernitratlösungen den Grad angeben, bis zu welchem sie Argentiionen abspalten und da, wie eingangs erwähnt, die Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen eines und desselben Metalles zahlreich sind, auch in manchen andern Fällen in konzentrierten Salzlösungen messen, bis zu welchem Grad sie Ionen der höhern Oxydationsstufe abspalten.

[1]) E. Bose u. F. Conrat, Z. f. Elektroch. **14**, 86 (1908).

Elektrolysiert man eine bei höherer Temperatur ins Gleichgewicht gebrachte Argento-Argentilösung bei Zimmertemperatur, so sollten mehr Argentoionen als dem Gleichgewicht bei höherer Temperatur entspricht aus der Lösung elektrolysiert werden; bei der angeführten Elektrolyse (Versuch 40) ist aber das Gegenteil der Fall. Es war wohl einerseits die angewendete Stromstärke zu gross, anderseits die Rotationsgeschwindigkeit der Kathode zu klein, so dass bald eine Verarmung der Argentoionen an der Kathode eintrat, und hauptsächlich Argentiionen herauselektrolysiert wurden. Immerhin ist das gefundene elektrochemische Äquivalent des Silbers beträchtlich grösser als das normale. Im Anschluss an die Elektrolyse erwähne ich noch einen Versuch (Versuch 41), der die Verschiebung des bei höherer Temperatur eingestellten Gleichgewichtes bei Zimmertemperatur betrifft. In der gleichen Lösung von Versuch 22, die bei der Elektrolyse Verwendung gefunden hatte, liess ich bei Zimmertemperatur einen dünnen Silberdraht rotieren, um zu sehen, ob sich aus der gleichsam an Silber übersättigten Lösung dieses letztere ausscheiden würde. Das Silberdrähtchen spielte vor der Rotation auf den 52·9 ten Skalenteil der Mikrowage ein, nach der Rotation durch drei Stunden auf den 52·8 ten. Es scheidet sich also kein Silber ab. Ebenso lehrt Versuch 24, dass eine bei höherer Temperatur ins Gleichgewicht gestellte Lösung bei Zimmertemperatur auch bei Gegenwart von viel fein verteiltem Silber sich binnen 24 Stunden nicht verschiebt.

Um nun wieder in der Besprechung der Versuche von Tabelle 1 fortzufahren, bemerke ich zu den Versuchen 25 bis 28, dass in ihnen sich nur mehr ein kleiner Effekt zeigte, und gleichzeitig das früher fein verteilte Silber nun grobkörnig geworden war. Um das Silber wieder fein zu verteilen, löste ich alles, was ich hatte, wieder in Salpetersäure auf und reduzierte es von neuem. Bei dieser Operation nun dürften vermutlich Katalysatoren, die früher spurenweise vorhanden waren, entfernt worden sein. Die Versuche 29 bis 39 zeigten keinen Effekt mehr. Da möglicherweise organische Verunreinigungen aus der Essigsäure die Benetzung der Silberoberfläche hindern konnten, so verwendete ich bei den Versuchen 35 bis 39 Silber, das mit Schwefelsäure gewaschen war. Der Erfolg blieb aber aus.

In der nun folgenden Tabelle 2 sind eine Reihe Versuche verzeichnet, die den Einfluss des Glases betreffen.

Sämtliche Versuche von Tabelle 2 sind im Vakuum ausgeführt.

Tabelle 2.

Nr. des Versuches	Temperatur	Belichtung	Verwendete Glasgefässe	Feste Schüttelsubstanz Art	Feste Schüttelsubstanz Menge in g	Verwendete $AgNO_3$-Lösung Gehalt $AgNO_3$ im Liter	Verwendete $AgNO_3$-Lösung ccm	Dauer des Schüttelns
42	90°	dunkel	Rundkölbchen a. gewöhnl. Glas	—	—	181·8 g	70	1 Tag
43	85	4 Glühlampen (16 Kerzen)	"	—	—	183·5	"	"
44	85	"	Jenensergl. 59 III	—	—	"	"	"
45	22	Tageslicht	Gewöhnl. Glas	Formaldehydsilber	50	"	"	"
46	120	4 Glühlampen (16 Kerzen)	"	Reiner Sand	"	157·9	"	"
47	120	"	Jenensergl. 59 III	"	"	183·5	"	"

Tabelle 3.

Nr. des Versuches	Temperatur	Belichtung	Verwendete Glasgefässe	Festes Silber Art	Festes Silber Menge in g	Verwendete $AgNO_3$-Lösung Gehalt $AgNO_3$ pro Liter	Verwendete $AgNO_3$-Lösung Menge in ccm	Dauer des Schüttelns
48	91·5°	dunkel	Kölbchen aus gewöhnl. Glas	Ferrosulfatsilber	30	84·860	ca. 50	1 Tag
49	"	"	"	"	"	"	"	"
50	"	"	"	"	"	"	"	"
51	100	"	Kölbchen aus bestem Jenenserglas 59 III	Elektrosilber	"	223·5	"	"
52	80	4 Glühlampen à 30 Kerzen	"	"	"	"	"	"
53	"	"	"	Silberoxydsilber	"	"	"	"
54	"	"	"	Formaldehydsilber	"	"	"	"
55	90	dunkel	Gewöhnliches Glas	Platinsilber	50	161·0	"	"
56	85	4 Glühlampen à 16 Kerzen	Jenenserglas 59 III	"	"	157·9	"	"
57	120	"	"	"	"	"	"	"
58	"	"	"	Neues Platinsilber	"	175·6	"	"
59	90	dunkel	Gewöhnliches Glas	Goldsilber	"	161·0	"	"
60	85	4 Glühlampen à 16 Kerzen	Jenenserglas 59 III	dasselbe grobkörn. Golds.	"	157·9	"	"
61	90	dunkel	Gewöhnliches Glas	Formaldehydsilber	"	195·0	"	"
62	"	"	"	"	"	190·0	"	"
63	"	"	"	"	"	195·5	"	"

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Analytische Daten				Abnahme des Silbertiters $\frac{(a-b)\,100}{a}$	Bemerkungen
Ursprüngliche Lösung		Geschüttelte Lösung			
g	Verbr. *KSCN*-Lösung in ccm	g	Verbr. *KSCN*-Lösung im Liter		
6·201	123·7	5·277	104·6	0·65 %	Nicht geschüttelt
5·522 6·233	111·21 125·32	6·819	137·98	Kein Effekt	
"	"	6·280	126·2	"	
"	"	5·946	119·1	? 0·9 % Zunahme ?	
5·613 5·950	97·23 103·00	6·177	106·37	0·52 %	
wie bei Versuch 43		8·256	165·37	0·55 %	

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Analytische Daten				Veränderung des Silbertiters		Bemerkungen
Ursprüngliche Lösung		Geschüttelte Lösung		Zunahme $\frac{(b-a)\,200}{b}$	Abnahme $\frac{(a-b)\,100}{a}$	
g	Äquiv. *KSCN*-Lös. in ccm	g	Äquiv. *KSCN*-Lös in ccm			
10·522 7·837	97·75 73·00	10·955	105·00	0·52 %		
"	"	6·782	62·40		0·13 %	
"	"	10·726	98·70		0·13 %	
11·137 12·023 6·564	273·15 295·10 161·50	5·763	141·50	Kein Effekt		
"	"	5·259	129·2	"		
"	"	6·450	158·1	"		
"	"	5·927	145·4	"		
5·696	105·36	6·273 6·061	110·8 107·5	"		
5·613 5·950	97·23 103·00	6·084 6·072	105·68 105·37	0·69 %		
"	"	5·969	102·9		0·5 %	
5·216 4·171	100·50 80·20	4·363 6·270 6·524	76·30 112·00 115·10		8·4 %	
5·696	105·36	5·966 5·461	99·40 91·23		5·72 %	Silber grobkörnig geworden
5·613 5·950	97·23 103·00	5·562	96·38	Kein Effekt		
6·112	130·78	6·173	119·34		9·72 %	Silberlösung ist 0·1 %ig an $Cu(NO_3)_2$
7·219	150·80	5·005	99·45		4·84 %	Silberlösung ist 0·1 %ig an $Ni(NO_3)_2$
5·498	118·0	6·660	134·5		5·92 %	Silberlösung ist 0·1 %ig an $Pb(NO_3)_2$

Aus den Versuchen 42 bis 44, die ohne festes Silber angestellt wurden, geht hervor, dass sowohl bei Jenenser Glas 59^{III}, das von allen Glassorten die wenigsten wasserlöslichen Bestandteile enthält, als bei gewöhnlichem Glas nur kleine Änderungen des Silbernitrattiters eintreten. Die Versuche 45 bis 47 wurden angestellt, um die blosse abscheuernde, also glasauflockernde Wirksamkeit des heftig geschüttelten Silbers kennen zu lernen. Bei den Versuchen 46 und 47 wurde sorgfältig mit konz. H_2SO_4 und konz. HNO_3 gereinigter Sand angewendet. Auch in diesen Fällen sind nur kleine Titerveränderungen vorhanden. Das Versagen des Effektes kann also nicht auf der Wirkung des Glases beruhen, sondern wird am wahrscheinlichsten durch die Oberflächenbeschaffenheit des Silbers oder das Fehlen eines Katalysators erklärt.

B. Schüttelversuche mit verschiedenen Silbersorten und mit Katalysatoren.

Die Versuche, die mit verschiedenen Silbersorten und Katalysatoren angestellt wurden, sind in Tabelle 3 vereinigt.

Sämtliche Versuche von Tabelle 3 (S. 522 und 523), sind im Vakuum ausgeführt.

Die Versuche 48 bis 54 sind mit verschieden hergestellten Silbersorten gemacht, um den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit zu ermitteln. Das Ferrosulfatsilber wurde durch Reduktion von Silbernitrat in schwefelsaurer Lösung mit Ferrosulfat gewonnen, wobei das ausgefällte Silber zuerst mit viel heissem Wasser, dann mit Ammoniak und schliesslich wieder mit Wasser gewaschen wurde, um Silbersulfat zu entfernen. Das Elektrosilber war durch elektrolytische Reduktion von Chlorsilber nach Gomberg[1]) hergestellt und wurde zwecks Entfernung der letzten Reste von Chlorsilber mit Ammoniak und sodann mit Schwefelsäure gewaschen. Das Silberoxydsilber wurde durch Fällung einer Silbernitratlösung mit Kalilauge und langsame Reduktion des gefällten Silberoxydes in einem Strome reinen Wasserstoffes gewonnen. Bei der Herstellung des Formaldehydsilbers von Versuch 54 endlich wurde frisch destillierter Formaldehyd verwendet. Keine der angewendeten Silbersorten zeigte jedoch die Gleichgewichtseinstellung. In den Versuchen 55 bis 63 wurden endlich noch kleine Mengen von andern Metallen dem Silber zugesetzt. Bei den Versuchen 55 bis 57 wurden zu 50 g Formaldehydsilber 1·4 g fein verteiltes Platin (durch Reduktion von Platinchloridlösung mit Formaldehyd gewonnen) gegeben, und dann

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3286 (1906).

das ganze Pulver noch mit einigen ccm konzentrierter Platinchloridlösung verrieben. Bei diesem Verreiben geht Silber in Lösung, und Platin scheidet sich auf dem Silber fein verteilt aus. Das Silber wurde dann gewaschen und getrocknet. Doch auch mit diesem platinierten Silber wurde keine Gleichgewichtseinstellung erzielt. Wurde dagegen das Silber nur mit etwas verdünnter Platinchloridlösung verrieben, so dass offenbar nicht die ganze Silberoberfläche in Platinoberfläche verwandelt wurde, so zeigte sich nach Versuch 58 bei 120° eine Abnahme des Silbertiters um 8·4%. Derselbe Effekt ist auch bei den Versuchen 59 und 61 bis 63 zu beobachten. Bei Versuch 59 wurde Goldsilber angewendet. 50 g Silber wurden nämlich mit 16 g Gold (aus Goldchloridlösung durch Reduktion mit Formaldehyd gewonnen) und mit einigen ccm Goldchloridlösung verrieben, gewaschen und getrocknet. Auch hier zeigte sich eine Abnahme von 5·72%. Nach Versuch 59 war das Silber grobkörnig geworden, so dass Versuch 60 keinen Effekt mehr zeigte. Bei den Versuchen 61 bis 63 wurden Silbernitratlösungen verwendet, die in einem Liter 1 g Kupfer = resp. Nickel = resp. Bleinitrat enthielten.

Die Anfangstitrationen bei diesen Versuchen beziehen sich auf die bereits mit den Salzen versetzten Silberlösungen. Die Versuche ergaben eine Abnahme von 9·72%, resp. 4·84%, resp. 5·92%.

In welcher Form das Silber die Lösung verlassen hatte, wurde nicht durch Untersuchung des Bodenkörpers festgestellt. Setzt man

Tabelle 4.

Nr. des Versuches	Temperatur	Silberart	Silbernitratlösung	Dauer des Schüttelns	Veränderung des Silbertiters: Zunahme $\frac{(b-a)200}{b}$	Veränderung des Silbertiters: Abnahme $\frac{(a-b)100}{a}$
4	84°	Formaldehydsilber	Rein	4½ Tage	6·7 %	
5	„	„	„	„ „	„	
6	„	„	„	8 „	12·23	
19	103	„	„	1 „	10·62	
20	97	„	„	1½ „	9·29	
21	91	„	„	2½ „	10·62	
22	„	„	„	1 „	6·46	
23	„	„	„	1 „	8·07	
24	„	„	„	1 „	8·07	
58	120	Platinsilber	„	1 „		8·4 %
59	90	Goldsilber	„	1 „		5·72
61	„	Formaldehydsilber	1 g $Cu(NO_3)_2$ pro Liter	1 „		9·72
62	„	„	1 g $Ni(NO_3)_2$ „ „	1 „		4·84
63	„	„	1 g $Pb(NO_3)_2$ „ „	1 „		5·92

aber die Versuche von Tabelle 1 und die von Tabelle 3, die grosse Zunahmen, resp. Abnahmen des Silbertiters aufweisen, nebeneinander (Tabelle 4), so wird man leicht auf den Gedanken kommen, dass beide Vorgänge die gleiche Ursache haben können.

Bei Anwesenheit von Platin, Gold, Kupfer, Nickel oder Blei geht vielleicht die Bildung der Argentoionen vor sich, die dann durch irgend eine Ursache, z. B. Hydrolyse aus der Lösung entfernt werden. Dass aber der Misserfolg der spätern Versuche nicht allein auf der Hydrolyse des etwa entstandenen Argentosalzes beruhen konnte, zeigten Versuche, die ich nur erwähnen will, mit verdünnter salpetersaurer (0·03-norm. an HNO_3) Silbernitratlösung und Formaldehydsilber ohne jeden katalytischen Zusatz. Bei diesen Versuchen zeigten sich kleine Zunahmen des Silbertiters, die aber grösstenteils auf Auflösung des Silbers in der verdünnten Salpetersäure zurückgeführt werden konnten. Es ist also noch ein Katalysator nötig. Obwohl ich nun durch die Versuche 58 bis 63 den gesuchten Katalysatoren vielleicht auf der Spur war, brach ich diese zeitraubenden Experimente ab und versuchte nun zuletzt noch, die Einstellung der Gleichgewichte in den von E. Bose[1]) angewendeten Zirkulationsapparaten zu erreichen.

C. Zirkulationsversuche.

Die Zirkulationsapparate stellen im Prinzip in sich geschlossene, rahmenförmige Glasröhren vor, die an einer Stelle dauernd auf hoher Temperatur (ca. 100°), an einer andern auf niedriger Temperatur (ca. 20°) gehalten werden. Durch dieses Temperaturgefälle wird eine im Apparat befindliche Lösung in Zirkulation gesetzt. Füllt man den Apparat mit konzentrierter Silbernitratlösung und bringt an die heisse Stelle granuliertes Silber, so scheiden sich etwa nach drei Wochen in den kältern Partien des Rohres schöne Silberkristalle aus. Nach der Erklärung, die E. Bose gegeben hat, löst das Silbernitrat bei der hohen Temperatur Silber unter Bildung von Argentoionen auf. Kommt diese argentohaltige Lösung auf tiefere Temperatur, so ist sie nach dem bei tiefer Temperatur herrschenden Gleichgewicht an Argentoionen übersättigt, die bei günstigen Bedingungen unter Silberabscheidung in Argentiionen übergehen. Es wird sich in solchen Apparaten ein Gleichgewicht einstellen, das dem bei der höchsten Temperatur des Apparates herrschenden mehr oder weniger nahe kommt. Zwei derartige Zirkulationsapparate, aus denen stets Lösungswasser verdampft, wurden nun

[1]) Loc. cit.

mit viel granuliertem, reinem Silber und konzentrierter, schwach salpetersaurer Silbernitratlösung (250 g $AgNO_3$ in 500 ccm H_2O) beschickt und durch zwei Monate in Betrieb gesetzt. Es trat reichliche Umkristallisation des Silbers ein. Nach der genannten Zeit wurde in den 20 fach verdünnten Zirkulationslösungen das Verhältnis von Silber zu Stickstoff in der Weise bestimmt, dass in einem bekannten Volumen mit Rhodanlösung das Silber nach Volhard titriert wurde, in einem andern bekannten Volumen der Stickstoff nach Tiemann-Schulze als Stickoxyd [1]) bestimmt wurde. Die Analysen der Endlösungen sind in Tabelle 5 verzeichnet.

Tabelle 5.

Höchste Temperatur: 100°. Tiefste Temperatur: 20—30°.
Tageslicht. Gewöhnliches Glas.

Nr. des Versuches	Stickstoffanalyse			Silberanalyse			$Ag:NO_3$
	g Lösung	ccm NO normal	Normalität an NO_3	g Lösung	Verbr. Menge 0·05093-norm. $KSCN$-Lösung	Normalität an Ag	
64	11·249 10·016 10·078	25·89 24·12 23·80	0·124	101·63 g = 100 ccm	245·76 ccm	0·125	**1·008**
65	1·000g 1·000 1·000	2·804 2·600 2·737	0·143	50·864 g = 50 ccm	139·45 139·40	0·142	**0·993**

Wie man sieht, war das Verhältnis von $Ag:NO_3$ innerhalb der Fehlergrenzen 1 : 1. Trotz der reichlichen Umkristallisation waren also offenbar nur wenige Argentoionen vorhanden. Da aber E. Bose [2]) bei derartigen Zirkulationsversuchen Werte für das elektrochemische Äquivalent des Silbers und für das Verhältnis $Ag:NO_3$ fand, die den normalen um mehrere Prozente überschritten, so muss man schliessen, dass es zur Abscheidung des umkristallisierten Silbers je nach Anwesenheit von Katalysatoren bald grösserer, bald geringerer Mengen von Argentoionen bedarf. Jedenfalls ist aber schon bei einer sehr kleinen Argentoionenkonzentration das Gleichgewicht bei Zimmertemperatur in Übereinstimmung mit den Versuchen 1 bis 3 überschritten.

[1]) Die Eichung des Stickstoffbestimmungsapparates mit einer bekannten Natriumnitratlösung hatte ergeben, dass 1 ccm NO (normal) 3·207 mg NO_3 entsprach. — Siehe Treadwell.

[2]) Analyt. Chemie, 4. Aufl. II, 344 (1907). — Z. f. Elektroch. 14, 314 (1908).

Die Einstellung des Argento-Argentigleichgewichtes ist somit, wie sich aus allen Versuchen ergibt, in hohem Grade von Katalysatoren abhängig. Möglicherweise ist das Studium der andern eingangs erwähnten, noch unbekannten Gleichgewichte zwischen verschiedenen Oxydationsstufen eines und desselben Metalles (z. B. *Pt*, *Au*, *Tl*, *Cd*, *Pb*, *Bi*) wesentlich einfacher.

Zum Schlusse möchte ich noch Herrn Professor E. Bose (La Plata) für die Anregung zu diesen Versuchen und meinem Bruder stud. real. E. Jellinek für hilfreiche Unterstützung meinen herzlichsten Dank sagen.

Danzig-Langfuhr, Physik.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule, am 15. August 1909.

Der Mechanismus der Einwirkung von Brom auf Ameisensäure in wässeriger Lösung.

Von

Gustav Bognár.

(Vorgelegt der ungarischen Akad. der Wissensch. in der Sitzung vom 19. April 1909 vom C. Mitg. Stephan v. Bugarszky.)

(Eingegangen am 30. 10. 09.)

Einleitung.

Über die Wirkung des Broms auf Ameisensäure konnte ich nur eine Mitteilung[1]) finden, aber in diesem Falle wirkte reines Brom auf unter 0° gekühlte, kristallisierte Ameisensäure, in Anwesenheit wenig Schwefelkohlenstoffes. Nach den Versuchen von Hell und Mühlhauser entstand dabei ein überaus unbeständiges Additionsprodukt, welches auch schon kalt in Kohlendioxyd und Bromwasserstoff zerfiel. In wässeriger Lösung hat man — nach meinem Wissen — diese Reaktion noch nicht untersucht, und deshalb richteten sich meine ersten Versuche auf die Aufstellung der chemischen Reaktionsgleichung.

Die Feststellung der Reaktionsgleichung.

Worin die Wirkung des Broms auf Ameisensäure in wässeriger Lösung bestehe, in Oxydation oder Substitution, lässt sich nur durch die Untersuchung der Reaktionsprodukte ermitteln.

Findet man, dass die Menge des entstandenen Bromwasserstoffes äquivalent mit der ursprünglich abgewogenen Menge des Broms ist, so entstehen im Laufe der Reaktion keine Substitutionsprodukte.

Um dies festzustellen, bestimmte ich nach Beendigung der Reaktion die Konzentration des Bromions (nach Volhard), selbstverständlich nicht, ohne die geringe Menge des noch unveränderten Broms zu berücksichtigen.

Das Ergebnis der auf diese Weise ausgeführten Messungen ist aus der folgenden Tabelle 1 zu ersehen.

---

[1]) Hell und Mühlhauser, Ber. d. d. chem. Ges. 11, 245.

Tabelle 1.

Zahl der Experimente	Anfangskonz. des Broms u. der Ameisensäure, Mol per Liter	Aus der Menge des zuvor abgemessenen Broms umwandelte sich in %	Die Menge des zur *Volhard*schen Titration abgemessenen Reaktionsgemisches in ccm	Die Zahl der bei *Volhard*schen Titration verbrauchten ccm des 0·02-norm. $AgNO_3$	Gefundene Br'-Ionkonz. Mol per Liter[1])	Berechnete Konz. des Br'-Ions (aus der Anfangskonz. des Broms)
I	0·02953	98·5	20·00	58·26	0·05826*	0·05906
II	0·01470	100·0	25·00	35·20	0·02816	0·02940
III	0·01343	100·0	25·00	32·48	0·02598	0·02686
IV	0·00879	98·5	25·00	22·18	0·01738**	0·01758

Das Ergebnis ist daher, dass **keine** Bromsubstitutionsprodukte entstehen, und dass das Brom im Sinne der folgenden Gleichung ganz umgewandelt wird:

$$n_1\, HCOOH + n_2\, Br_2 = 2\, n_2\, HBr + n_1\, CO_2,$$

worin n_1 und n_2 die Molekelzahl der Ameisensäure, bzw. des Broms noch unbekannt und deshalb zu bestimmen sind.

Das **Verfahren**, welches ich zur quantitativen Bestimmung des andern Reaktionsproduktes, des Kohlendioxydes, benutzte, bestand darin, dass ich das ganze Kohlendioxyd von Zeit zu Zeit in ein Absorptionsgefäss einliess, welches Barytwasser von bekannter Konzentration enthielt. Ausserdem fing ich auch zu Ende der Reaktion, durch Strömung von gehörig CO_2 freier Luft, aus der Lösung und dem Raum darüber die Mengen des mechanisch hinaustreibbaren Kohlendioxydes auf. Die im Reaktionsgemisch gelöst gebliebene Menge von CO_2 bestimmte ich aber noch besonders.

Die sich auf die genaue Bestimmung der Reaktionsgleichung beziehenden Messungen erstreckten sich daher: 1. auf die Bestimmung des noch nicht umgewandelten, freien Broms (im Zustande von Br_2); 2. der Br'-Ionkonzentration, und endlich 3. der gesamten Acidität. Selbstverständlich wird die gesamte Acidität durch die Summe des Bromwasserstoffes und des Kohlendioxydes gebildet, während den Wert der Konzentration des Bromwasserstoffes die Volhardsche Titration angibt, den des Kohlenoxydes aber, nach obigem, die Summe der direkt aufgefangenen und in dem Reaktionsgemisch gelöst gebliebenen Anteilen. Das Ergebnis von zwei solchen Analysen teile ich kurz in der Tabelle 2 mit.

[1]) Die mit dem Stern bezeichnete Angabe bekam ich auf die Weise, dass ich zur Lösung vor der Volhardschen Titration zwecks Ionisierung des 1·5% freien Br_2 ausgerechnete Quantität schwefliger Säure gab. Die Angabe des IV. **Versuches bekam ich direkt aus der verbrauchten Menge $AgNO_3$, nur die Menge des durch den 1·5% Br_2 verbrauchten Ag-Iones musste ich in Betracht ziehen. — Das Bromwasser pipettierte ich jedesmal und arbeitete so mit ständigem Fehler.

Tabelle 2.

Anfangskonzentration Mol per Liter Br_2 $H.COOH$ äquimolekular	Von dem Brom umwandelte sich in %	Gefundene Br'-Ionkonzentration nach *Volhard*	Berechnete Br'-Ionkonz. Mol per Liter (zugrunde der der 2. Rubrik)	Direkt aufgefangenes CO_2	Im Reaktionsgemisch gelöst gebliebenes CO_2	Menge des gefundenen gesamten CO_2	Unterschied von der Konzentration des gefundenen BrH in % (3. Rubrik)
0·1000	99·4	0·1939	0·1988	0·1541	0·0327	0·1868	3·5
0·05813	99·6	0·1129	0·1159	0·0994	0·0113	0·1107	2·0

Nach dem Zeugnis der mitgeteilten Angaben bildet sich daher der Bromwasserstoff und das Kohlendioxyd in äquivalenter Menge.

Die Übereinstimmung ist eine genügende, wenn man in Betracht zieht, dass hier verschiedene Methoden (Jodometrie, Volhardsche Halogenbestimmung, Säuremessung) benutzt wurden.

Die Reaktionsgleichung lautet also folgendermassen:

$$nHCOOH + nBr_2 \rightarrow 2nH^{\cdot} + 2nBr' + nCO_2.$$

Die zunächst zu lösende Aufgabe ist also, den Wert der Molekelzahl n zu bestimmen.

Die Bestimmung der Molekelzahl.

Meine diesbezüglichen, weiter unten mitgeteilten Messungen führte ich alle bei 25° (± 0·04°) aus. Als Thermostat stand mir ein ungefähr 14 Liter fassendes Gefäss zur Verfügung, welches mit einem durch einen elektrischen Motor in ständige und einheitliche Bewegung bringbaren Rührapparat und mit einem Ostwaldschen Thermoregulator versehen war.

Wenn wir den einfachsten Fall annehmen, dass $n = 1$ ist, dann können wir nach den Gesetzen der chemischen Kinetik bei einer Reaktion, die frei ist von störenden Einwirkungen, den zeitlichen Verlauf der Umwandlung mit der folgenden Gleichung ausdrücken:

$$\frac{k}{2}(t - t_0) = \frac{T_0 - T}{T_0 \cdot T},$$

wo k der Geschwindigkeitskoeffizient der bimolekularen Reaktion ist, und T die Bromkonzentration, zur laufenden Zeit t gehörend, in Normalgehalt ausgedrückt.

Mit Hilfe dieser Gleichung, welche sich auf die äquimolare Anfangskonzentration bezieht, berechnete ich aus zwei Versuchen den Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten, wie dies in den folgenden Tabellen 3 und 4 zu sehen ist; ausserdem sind noch in der letzten Rubrik die Werte des Geschwindigkeitskoeffizienten mitgeteilt, gültig im Falle der trimolekularen Reaktion, die auf Grund folgender Gleichung berechnet wurden:

$$\frac{k}{2} = \frac{1}{2\,(t - t_0)} \cdot \frac{T_0^2 - T^2}{T_0^2 \cdot T^2}.$$

Tabelle 3.

Temperatur 25°. Anfangskonzentration: Mol per Liter.

$Br_2 = 0{\cdot}02. \quad H.COOH = 0{\cdot}02.$

$t - t_0$ die Zeit seit der ersten Titrierung in Minuten	Auf 9·83 ccm R.-Gemisch verbrauchte 0·02092-norm. Thiosulfatlösung in ccm	T der Bromtiter in Normalgehalt ausgedrückt	$\frac{k}{2} = \frac{1}{t-t_0} \cdot \frac{T_0 - T}{T_0\,T}$	$\frac{k}{2} = \frac{1}{2(t-t_0)} \cdot \frac{T_0^2 - T^2}{T_0^2\,T^2}$
Vor der Wirkung	18·79	0·0400	—	—
0 M. 0 Sek.	7·01	0·0149	—	—
3 „ 0 „	5·44	0·0116	6·37	488
8 „ 20 „	4·14	0·0088	5·57	505
15 „ 20 „	3·22	0·0069	4·99	538
20 „ 20 „	2·76	0·0059	5·05	596
30 „ 20 „	2·21	0·0047	4·79	657

Tabelle 4.

Temperatur 25°. Anfangskonzentration: Mol per Liter.

$Br_2 = 0{\cdot}01. \quad H.COOH = 0{\cdot}01.$

$t - t_0$ die Zeit seit der ersten Titrierung in Minuten	Auf 9·83 ccm R.-Gemisch verbrauchte 0·02092-norm. Thiosulfatlösung in ccm	T der Bromtiter in Normalgehalt ausgedrückt	$\frac{k}{2} = \frac{1}{t-t_0} \cdot \frac{T_0 - T}{T_0\,T}$	$\frac{k}{2} = \frac{1}{2(t-t_0)} \cdot \frac{T_0^2 - T^2}{T_0^2\,T^2}$
Vor der Wirkung	9·40	0·0200	—	—
0	5·44	0·0116	—	—
2	3·93	0·0084	16·4	1690
5	3·00	0·0064	14·0	1700
10	2·26	0·0048	12·2	1800
21	1·50	0·0032	10·8	2150

Der Wert jenes Ausdruckes, welcher proportional dem Geschwindigkeitskoeffizienten sein sollte, ist, wie aus der vierten und fünften Rubrik der Tabelle ersichtlich, nicht konstant.

Dieser Inkonstanz des Geschwindigkeitskoeffizienten kann entweder der schlecht gewählte Wert des n zugrunde liegen, oder, und dies ist wahrscheinlicher, es spielt hier der Einfluss einer störenden Nebenwirkung mit.

Betreffs der störenden Nebenwirkung hatte ich Grund, nach den Untersuchungen von Roloff[1]), Jakowkin[2]) und Bugarszky[3]) die Annahme zu machen, dass sie von einem der Reaktionsprodukte, dem Bromwasserstoff, herrühre. Nach den Untersuchungen der eben genannten Forscher kommt in der wässerigen Lösung des Broms und des Bromwasserstoffes der folgende Gleichgewichtszustand zur Geltung:

$$Br_2 + HBr \rightleftarrows HB_3,$$

oder:

$$Br_2 + Br' \rightleftarrows Br_3';$$

folglich wird ein Teil des Broms inaktiviert.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 13, 341 (1894).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 20, 19 (1896).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 561 (1901) und 48, 63 (1904).

Diese Inaktivierung des Broms hängt von den Konzentrationen ab, denn im Falle grösserer Konzentration der linksseitigen Glieder wird das Gleichgewicht in der Richtung des obern Pfeiles verschoben. In den Experimenten der Tabellen 3 und 4 waren die Konzentrationsumstände solcher Art, dass sich der störende Einfluss nur in 7, bzw. 10% geltend machen konnte[1]), denn die Menge des aktiven Broms betrug ungefähr 93, bzw. 90% der gesamten Brommenge.

Deshalb machte ich auch solche Messungen, wo der Bedingung, dass infolge der Dissociation des Tribromwasserstoffes sich die ganze Menge des Broms in aktivem Zustande befinde, fast vollständig entsprochen ward.

Diese Versuche findet man in den Tabellen 5 und 6. — In einem Falle war das Reaktionsgemisch 200, im zweiten 500 ccm.

Tabelle 5.

Temperatur 25°. Anfangskonzentration: Mol per Liter.
$Br_2 = 0.004666$. $H.COOH = 0.004666$.

$t - t_0$ die Zeit seit der ersten Titrierung in Minuten	Zu 28·96 ccm R.-Gemisch verbrauchte 0·02103-norm. Thiosulfatlösung in ccm	T der Bromtiter in Normalgehalt ausgedrückt	$\frac{k}{2} = \frac{1}{t-t_0} \cdot \frac{T_0 - T}{T_0 T}$	$\frac{k}{2} = \frac{1}{2(t-t_0)} \cdot \frac{T_0^2 - T^2}{T_0^2 T^2}$
Vor der Wirkung	12·85	0·00933	—	—
0	7·80	0·00567	—	—
6	3·83	0·00291	27·88	7240
10	3·03	0·00220	27·82	8780
15	2·43	0·00176	26·12	9720
25	1·77	0·00128	24·20	11600

Tabelle 6.

Temperatur 25°. Anfangskonzentration: Mol per Liter.
$Br_2 = 0.002105$. $H.COOH = 0.002105$.

$t - t_0$	Thiosulfatlösung in ccm	T	$\frac{k}{2} = \frac{1}{t-t_0} \cdot \frac{T_0 - T}{T_0 T}$	$\frac{k}{2} = \frac{1}{2(t-t_0)} \cdot \frac{T_0^2 - T^2}{T_0^2 T^2}$
Vor der Wirkung	10·29	0·00421	—	—
0	6·09	0·00249	—	—
6	3·11	0·00127	64·30	38200
14	2·12	0·00086	54·37	42500
20	1·74	0·00071	50·34	45600
25	1·50	0·00061	49·51	50500

Obzwar die in der Bildung des Tribromwasserstoffes bestehende störende Einwirkung schon nicht mehr mitspielt, bekam ich doch keine konstanten Werte. Folglich muss auch ein anderer störender Grund vorhanden sein. Auf die weitere Erklärung dessen kehre ich noch später zurück.

---

[1]) Stephan Burgarszky, Über die Einwirkung von Brom auf Acetaldehyd in wässeriger Lösung. Zeitschr. f. physik. Chemie 48, 74 (1904).

Früher aber teile ich jene meine Versuchsergebnisse mit, welche ich ausgeführt habe, um die Molekelzahl dieser von störenden Einflüssen begleiteten Reaktion mit den gebräuchlichen Methoden bestimmen zu können.

Der Differentialmethode von van 't Hoff[1]) liegt die Beobachtung des Anfangszustandes zugrunde, da alsdann die Konzentration der störenden, neuen Reaktionsprodukte noch klein ist. Bei verschiedenen Anfangskonzentrationen kann die Ordnung der Reaktion durch die Feststellung der Anfangsgeschwindigkeit bestimmt werden.

Ich wollte die Molekelzahl des Broms nach der Methode von van 't Hoff mit der Hilfe der Versuchsdaten bestimmen, die sich in der folgenden Tabelle 7 befinden.

Tabelle 7.

Temperatur 25°. Anfangskonzentration: Mol. pro Liter.
$Br_2 = 0{\cdot}002$. $H.COOH = 0{\cdot}05$.

Nummer des Versuches	$t - t_0$, die Zeit seit der ersten Titrierung in Sekunden	Zu 20·12 ccm R.-Gemisch verbrauchte ungefähr 0·02-n. Thiosulfatlösung in ccm	Die Quantität des in dem eigenmächtig gewählten Zeitraume ($t_0 + 20''$) sich umgewandelten Bromes in %
I.	Vor der Wirkung	4·14	29%
	0	0·45	
	60	0·05	
Anfangskonzentration: Mol. pro Liter. $Br_2 = 0{\cdot}005$. $H.COOH = 0{\cdot}05$.			
II.	Vor der Wirkung	5·18	65%
	0	1·16	
	20	0·39	

Ich fand, dass die Reaktion einen so schnellen Verlauf nahm, dass sie gar nicht mehr messbar war. Infolge der rapiden Umwandlung kommt das Gesetz der Massenwirkung scheinbar nicht zur Geltung, denn wenn in der selbstgewählten Zeiteinheit ($t_0 + 20''$) im Falle zehnfacher Ameisensäurekonzentration sich 65% des Bromes umwandeln würden, bei 25facher Ameisenkonzentration nur 29% des Bromes eine Umwandlung erleiden.

In diesem Falle ist daher die Feststellung des Anfangszustandes, folglich die Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit einfach unmöglich.

Bei der Isolationsmethode Ostwalds wird die Konzentration des einen wirkenden Stoffes so hoch gewählt, dass die Abweichung, welche in der Konzentration der ersten Substanz zutage tritt — auch

[1]) Études de dynamique chimique, 1884, 107.

nach der vollständigen Umwandlung der andern Substanz —, so klein wird, dass man sie vernachlässigen kann. So stehen wir dann dem einfachsten Falle gegenüber: wir untersuchen die zeitliche Umwandlung einer Substanz, in welchem Falle die einfache Differentialgleichung:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c^n$$

gültig ist. Gibt man in dieser Gleichung dem n nacheinander die Werte 1, 2, 3 usw. und führt die Integration aus, so findet man aus der Konstanz der entsprechenden k-Werte leicht die Ordnung der Reaktion.

Ich führte zur Bestimmung der Molekelzahl des Broms und der Ameisensäure drei Versuche aus. In der folgenden Tabelle 8 bezieht sich der erste und zweite Versuch auf die Molekelzahl des Bromes, der zweite und dritte auf die der Ameisensäure. Die Menge des Reaktionsgemisches betrug hier immer 500 ccm.

Ich hatte den Wert des Ausdruckes proportional dem Geschwindigkeitskoeffizienten ausgerechnet, für den Fall, dass man $n = 1$ setzt.

Tabelle 8.

Temperatur 25°. Anfangskonzentration: Mol. pro Liter.
$Br_2 = 0{\cdot}001$. $H.COOH = 0{\cdot}01$.

Zahl der Experimente	$t - t_0$ die Zeit, seit der ersten Titrierung in Sekunden	Zu 50·00 ccm R.-Gemisch verbrauchte ungefähr 0·02-n. Thiosulfatlösung in ccm	$k = \frac{1}{t - t_0} \log \frac{C_0}{C}$**
1.	Vor der Wirkung	5·14	—
	0	2·05	—
	60	0·60	0·0088 } 0·0081
	120	0·26*	0·0075 }
Anfangskonzentration: Mol. pro Liter.	$Br_2 = 0{\cdot}0005$.	$H.COOH = 0{\cdot}01$.	
2.	Vor der Wirkung	2·57	—
	0	1·13	—
	45	0·32	0·0122 } 0·0124
	90	0·08*	0·0127 }
Anfangskonzentration: Mol. pro Liter.	$Br_2 = 0{\cdot}0005$.	$H.COOH = 0{\cdot}005$.	
3.	Vor der Wirkung	2·59	—
	0	1·46	—
	60	0·50	0·0071 } 0·0069
	120	0·23*	0·0067 }

Die mit dem * bezeichneten Werte bekam ich auf solche Weise, dass ich, die ersten zwei Titrierungen vollführend, die Kaliumjodlösung zu den zurückgebliebenen 400 ccm des Reaktionsgemisches gab und die Menge der verbrauchten Thiosulfatlösung auf 50·00 ccm Reaktionsgemisch reduzierte.

** Briggscher Logarithmus.

Die Reaktion verlief noch immer so schnell, dass nur grobe, ungenaue Messung möglich ist. Trotzdem beweisen diese Versuche die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes, denn bei zweimal so grosser Ameisensäurekonzentration ist die umgesetzte Menge des Bromes ungefähr auch das Zweifache (2·3).

Durch diese ungenaue Messung ist nicht sicher gestellt, dass die Reaktion bimolekular ist, und so musste ich mich einer andern Methode bedienen, um die Frage entscheiden zu können.

Gelegentlich der Untersuchung der Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol teilt Bugarszky[1]) einen Griff mit, mit welchem er imstande war, der Reaktion, die sonst Tage, sogar Wochen dauert, den Verlauf von einigen Stunden zu geben. In der von ihm untersuchten Reaktion wurde die Geschwindigkeit der Umwandlung durch den inaktivierenden Einfluss des Bromwasserstoffes verlangsamt, und indem er denselben in kleinen Portionen mit Kalilauge neutralisierte, wodurch Bromkalium ausfiel, erreichte er, dass die Reaktion in messbarer Zeit praktisch vollständig seinen Verlauf nahm.

Bei mir standen die Versuchsumstände umgekehrt, und ich musste trachten, die Reaktion zu verlangsamen. Zu diesem Zwecke bediente ich mich des Bromwasserstoffes, aber so, dass sein störender Einfluss während des Verlaufes vom Versuche konstant blieb.

Ich machte zwei Reihen von Messungen (zusammen acht Versuche, siehe die Tabellen 9 bis 14). Die Menge des Reaktionsgemisches betrug immer 500 ccm; und das Thiosulfat war, wie auch immer, nahezu 0·02-norm. (Bei dem ersten Versuch der Tabellen 9, 10 und 11 0·02121-norm., bei den andern 0·01993-norm.)

Die Angaben der ersten Messungsreihe siehe Tabellen 9, 10, 11.

Tabelle 9.

Temperatur 25°. Anfangskonzentration: Mol. pro Liter.
Br_2 = 0·001· $H.COOH$ = 0·01. HBr = 0·02.

Nummer des Experimentes	$t - t_0$ die Zeit, seit der ersten Titrierung in Minuten	Zu 51·37 ccm R.-Gemisch verbrauchte Thiosulfatlösung in ccm	$k = \frac{1}{t - t_0} \log \frac{C_0}{C}$*
I.	Vor der Wirkung	4·23	—
	0	3·91	—
	1 Min. 10 Sek.	3·24	0·0698
	3 „ 10 „	2·46	0·0637
	10 „ 10 „	0·78	0·0688
		Mittelwert:	0·0674

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 564 (1901).

* Briggscher Logarithmus.

Nummer des Experimentes	$t - t_0$ die Zeit, seit der ersten Titrierung in Minuten	Zu 51·37 ccm R.-Gemisch verbrauchte Thiosulfatlösung in ccm	$k = \frac{1}{t - t_0} \log \frac{C_0}{C}$ *
II.	Vor der Wirkung	5·15	—
	0	4·38	—
	2	3·22	0·0668
	4	2·32	0·0689
	6	1·72	0·0676
	8	1·28	0·0668
	10	0·95	0·0664
		Mittelwert:	0·0667

Tabelle 10.

Temperatur 25°. Anfangskonzentration: Mol. pro Liter.
$Br_2 = 0{\cdot}0005$. $H.COOH = 0{\cdot}01$. $HBr = 0{\cdot}01$.

$t - t_0$ die Zeit, seit der ersten Titrierung in Minuten	Zu dem 50·00 ccm betragen den Teil des R.-Gem. verbr. Thiosulfatl. in ccm	$k = \frac{1}{t - t_0} \log \frac{C_0}{C}$ *
Vor der Wirkung	2·09	—
0	1·57	—
2	0·87	0·128
5	0·35	0·130
	Mittelwert;	0·129

Tabelle 11.

Temperatur 25°. Anfangskonzentration: Mol. pro Liter.
$Br_2 = 0{\cdot}0005$. $H.COOH = 0{\cdot}005$. $HBr = 0{\cdot}01$.

Nummer des Experimentes	$t - t_0$ die Zeit, seit der ersten Titrierung in Minuten	Zu 51·37 ccm R.-Gemisch verbrauchte Thiosulfatlösung in ccm	$k = \frac{1}{t - t_0} \log \frac{C_0}{C}$ *
I.	Vor der Wirkung	2·43	—
	0	1·97	—
	2	1·48	0·0625
	7	0·69	0·0653
	9 Min. 15 Sek.	0·52	0·0622
	11	0·41	0·0619
	14 „ 40 „	0·26	0·0604
		Mittelwert:	0·0625
II.	Vor der Wirkung	2·57	—
	0	2·30	—
	2	1·68	0·0682
	3 Min. 30 Sek.	1·30	0·0707
	5	1·08	0·0656
	6 „ 30 „	0·84	0·0673
	8 „ 30 „	0·64	0·0653
	10	0·49	0·0671
		Mittelwert	0·0673

Wie aus den einzelnen Experimenten ersichtlich, verläuft die Reaktion unter diesen Umständen nach dem monomolekularen Typus.

Die Tabellen 9 und 10 beweisen, dass die Molekelzahl des Bromes die Einheit ist, und dasselbe bestätigen die Tabellen 10 und 11 von der Ameisensäure. Die Reaktion verläuft nach dem Gesetze der Massenwirkung, denn bei zweifacher Ameisensäurekonzentration entspricht der gefundene Wert des dem Geschwindigkeitskoeffizienten proportionalen Ausdruckes = 0·129 (Tabelle 10) sehr gut dem zweifachen Werte des aus den Tabellen 9 und 11 berechneten Mittelwertes von $k = 0{\cdot}132$.

Diese Ergebnisse werden noch durch die zweite Reihe der Messungen bestätigt.

Tabelle 12.

Temperatur 25°. Anfangskonzentration: Mol. pro Liter.
$Br_2 = 0{\cdot}002$. $H.COOH = 0{\cdot}02$. $HBr = 0{\cdot}02$.

$t - t_0$ die Zeit, seit der ersten Titrierung in Minuten	Zu dem 51·37 ccm betragenden Teile des R.-Gemisches verbrauchte 0·01993-n. Thiosulfatlösung in ccm	$k = \frac{1}{t - t_0} \log \frac{C_0}{C}$ *
Vor der Wirkung	10·31	—
0	7·18	—
3	3·16	0·119
5	1·89	0·116
7	1·10	0·116
9	0·70	0·112
11	0·46	0·109
	Mittelwert:	0·114

Tabelle 13.

Temperatur 25°. Anfangskonzentration: Mol. pro Liter.
$Br_2 = 0{\cdot}001$. $H.COOH = 0{\cdot}02$. $HBr = 0{\cdot}01$.

Vor der Wirkung	5·15	—
0	2·67	—
2	0·86	0·246
4	0·34	0·223
5	0·15	0·250
6	0·10	0·238
	Mittelwert:	0·239

Tabelle 14.

Temperatur 25°. Anfangskonzentration: Mol. pro Liter.
$Br_2 = 0{\cdot}001$. $H.COOH = 0{\cdot}01$. $BrH = 0{\cdot}01$.

Vor der Wirkung	5·15	—
0	3·52	—
2	2·02	0·121
4	1·16	0·121
5 Min. 30 Sek.	0·84	0·113
7 „ 30 „	0·50	0·112
9	0·30	0·119
	Mittelwert:	0·117

* Briggscher Logarithmus.

Das Zweifache des Mittelwertes von k aus der 12. und 14. Tabelle ist $= 0{\cdot}230$, die Experimente aber ergaben $k = 0{\cdot}239$ (Tabelle 14), die Übereinstimmung ist daher genügend. Infolgedessen ist nun die Ordnung der Reaktion bestimmt, und so können wir schreiben:

$$Br_2 + HCOOH \rightarrow 2H^{\cdot} + 2Br' + CO_2,$$

folglich tritt eine Molekel des Broms mit einer Molekel Ameisensäure in Reaktion ein.

Da nach den Angaben der 6. Tabelle die Reaktion auch bei verhältnismässig grosser Verdünnung nicht nach dem binokularen Typus verläuft, so kann man den wirklichen Wert des k, des Geschwindigkeitskoeffizienten, nicht ohne der Kenntnis der störenden Einwirkung bestimmen.

Die Theorie der störenden Einwirkungen.

Es ist klar, dass bei der hier untersuchten Reaktion zwei störende Einwirkungen mitspielen können.

Bei mittelmässigen Konzentrationsverhältnissen spielt der störende Einfluss des Bromwasserstoffes auch hier eine Rolle, wie das Bugarszky in seiner genannten Arbeit[1]) quantitativ verfolgen konnte. Nämlich auch dem Sinne der:

$$Br_2 + Br' \rightleftarrows Br'_3$$

umkehrbaren Reaktion wird der eine Teil des Broms inaktiviert, und deshalb wirkt dann nicht die gesammelte Menge des Bromes, sondern nur der aktive Teil.

Ich fand aber, dass auch noch bei solchen grössern Verdünnungen, wo das Wasserstofftribomid schon nicht mehr stören kann, eine Komplikation vorhanden ist, die man mit den nächstfolgenden Gründen erklären kann.

Infolge der Theorie der elektrolytischen Dissociation müssen wir in wässeriger Lösung der Ameisensäure folgenden Gleichgewichtszustand annehmen:

$$HCOOH \rightleftarrows H^{\cdot} + HCOO' \ldots\ldots \qquad \text{(I)}$$

Infolgedessen kann man annehmen, dass das Brom eigentlich auf das in der ameisensäurigen Lösung sich befindenden Formiation wirkt:

$$HCOO' + Br_2 \rightarrow Br' + BrCOOH,$$

in welchem Falle dann als erstes Bildungsprodukt eine sehr unbeständige Verbindung, wahrscheinlich Monobromameisensäure, entsteht, welche praktisch augenblicklich, im Sinne folgender Gleichung zerfällt:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 57 (1901) und 48, 73 (1904).

$$Br.COOH \rightleftarrows CO_2 + H^{\cdot} + Br',$$

weshalb die Reaktion zwischen dem Brom und der Ameisensäure, die zwei Phasen vereinigend, so geschrieben werden kann:

$$HCOO' + Br_2 \rightarrow 2Br' + H^{\cdot} + CO_2 \ldots.. \qquad \text{(II)}$$

Aber im Sinne der Gleichung (II) müsste sich die Konzentration des Wasserstoffions mit dem Vorwärtsschreiten der Reaktion vergrössern, was aber nur zum Teil eintrifft, weil dieser Umstand das auf die Dissociation der Ameisensäure sich beziehende, mit der (Gleichung I) ausgedrückte Gleichgewicht im Sinne des obern Pfeiles nächstfolgender Gleichung verschiebt:

$$H + HCOO' \rightleftarrows HCOOH \ldots.. \qquad \text{(Ia)}$$

Auf diese Weise entsteht nicht dissociierte Ameisensäure, auf welche das Brom — nach unserer Hypothese — nicht einwirkt; infolgedessen vermindert sich die Konzentration der aktiven Ameisensäure — des Formiationes — folglich wird die Reaktion langsamer, wie ich auch beobachten konnte.

Im Sinne dieser Hypothese wird die Schuld der Störung bei grössern Verdünnungen von der solchartigen Verminderung der Konzentration des Formiationes getragen, welche nicht auf das Brom, sondern auf das H-Ion des Bromwasserstoffes zurückzuführen ist.

Auch bei der Bestimmung der Molekelzahl hat der im voraus hinzugegebene Bromwasserstoff die Reaktion nicht nur durch seinen Tribromionen bildenden Einfluss verlangsamt und messbar gemacht, sondern auch durch jene Wirkung seiner $H^{\cdot}$-Ionen, welche in der Zurückdrängung des Dissociationsgrades der schwachen Ameisensäure bestand. — So muss sich daher auch jede andere, gut dissociierende Säure verhalten.

Die beiden störenden Einwirkungen, also die Koexistenz der Reaktionen in Betracht ziehend, muss daher die folgende Differentialgleichung gültig sein:

$$-\frac{dT}{dt} = k.c.c',$$

folglich hängt die Geschwindigkeit der Umwandlung bei der Einwirkung von Brom auf Ameisensäure direkt nicht von der Konzentration des gesamten Bromes und der gesamten Ameisensäure ab, sondern von der Konzentration des aktiven Bromes (c') und der aktiven Ameisensäure (c).

Wie ich schon bemerkte, wurde die Konzentration des Broms von Bugarszky bestimmt[1]), und er brachte seinen Wert (c') mit dem Brom-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 579 (1901).

titer (T), dem Koeffizienten des Dissociationsgleichgewichtes des Tribromwasserstoffes (K) und der Summe der Säure und des Bromtiters (Σ), mit Hilfe folgender Quadratwurzelfunktion in Verbindung:

$$c' = {}^1/_2\left[-(\Sigma + K' - {}^3/_2 T) + \sqrt{(\Sigma + K' - {}^3/_2 T)^2 + 2K'T}\right].$$

Damit wir die Integration ausführen können, müssen wir noch die in der Differentialgleichung auftretende Konzentration der aktiven Ameisensäure (c), in jeder Minute kennen.

Zugrunde der ersten Gleichung (siehe S. 651), wenn wir den Koeffizienten des Dissociationsgleichgewichtes der Ameisensäure kennen, ist:

$$K = \frac{C_H \cdot c}{\varepsilon}, \tag{1}$$

wo C_H die Konzentration des $H^{\cdot}$-Iones, c die des Formiationes, und ε die der nicht dissociierten Ameisensäure bedeutet; so kann man c ausrechnen. Aus diesem Grunde bedürfen wir noch der Kenntnis der Werte des ε und des C_H.

Wenn wir, um die Reaktion zu verlangsamen, zum Reaktionsgemisch im voraus eine gut dissociierte Säure geben und die infolge der Dissociation derselben angegebene $H^{\cdot}$-Ionkonzentration mit A_0 bezeichnen, dann besteht zwischen C_H und c der folgende Zusammenhang:

$$C_H = A_0 + T_0 - T + c. \tag{2}$$

Und endlich bezeichnet man mit H_0 die Konzentration der Ameisensäure in voraus abgemessener Ameisensäurelösung (also die Konzentration der Ameisensäure vor der Wirkung), dann kann die Konzentration der gesamten Ameisensäuremenge, nämlich die Summe der nicht dissociierten und der auf Formiationen zerfallenen, durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$c + \varepsilon = H_0 - \left(\frac{T_0 - T}{2}\right). \tag{3}$$

Die erste, zweite und dritte Gleichung ergeben zur Berechnung von c die folgende Gleichung zweiten Grades:

$$c^2 + c[A_0 + T_0 - T + K] - K\left[H_0 - \left(\frac{T_0 - T}{2}\right)\right] = 0,$$

wo K der Dissociationsgleichgewichtskoeffizient der Ameisensäure ist.

Wenn Brom und Ameisensäure äquimolar wirken, folglich:

$$H_0 - \frac{T_0}{2} = D = 0,$$

und wir uns noch der schon einmal angenommenen Bezeichnung bedienen:

$$A_0 + T_0 = \Sigma,$$

so nimmt unsere Gleichung die folgende Form an:

$$c^2 + c(\Sigma + K - T) - \frac{KT}{2} = 0,$$

welche wieder die Konzentration der aktiven Ameisensäure c angibt:

$$c = {}^1/_2\left[-(\Sigma + K - T) + \sqrt{(\Sigma + K - T)^2 + 2KT}\right].$$

Der Zusammenhang, den diese Gleichung bietet, ist ganz analog zu dem, den wir auf c' bezüglich gefunden haben, nur dass K den Dissociationsgleichgewichtskoeffizienten der Ameisensäure bedeutet.

Wenn wir die allgemein gültige Differentialgleichung auf Grund dieser Werte von c und c' lösen wollen, so gelangen wir zu folgender Gleichung:

$$kdt = -4 \cdot \frac{3u^2 + 2K'u + 2K's'}{u[K' + 3u][u^2 + 2u(s' - 3s) - 2K's]}$$

$$+ \frac{3u^2 + 2K'u + 2K's}{\sqrt{[u^2 + 2u(s' - 3s) - 2K's]^2 + 16K\left(D + \frac{T}{2}\right)(K' + 3u)^2]}} du,$$

wo:

$$s = \Sigma + K,$$

$$s' = \Sigma + K',$$

$$u = -s' + {}^3/_2 T + \sqrt{(s' - {}^3/_2 T)^2 + 2K'T},$$

$$D = H_0 - \frac{T_0}{2}.$$

Die Lösung der oberen Differentialgleichung führt zu elliptischen Integralen und sehr komplizierten Rechnungen, deshalb befasste ich mich auch nicht mit diesem ganz allgemeinen Falle, sondern ging zur Untersuchung gewisser spezieller Fälle über, die aber zur Kontrollierung der Richtigkeit der oben aufgestellten Theorie ausnehmend geeignet waren.

I. Fall. (Annähernde Darstellung.) Wenn $D = 0$ ist, und die Konzentration des aktiven Bromes $c' = \frac{T}{2}$ (im Falle gehöriger Verdünnung), dann nimmt die Differentialgleichung folgende einfachere Form an:

$$-\frac{dT}{dt} = k \,.\, c \,.\, \frac{T}{2}, \tag{a}$$

wo den Wert des c die folgende Formel zum Ausdruck bringt:

$$c = -\left(\frac{\Sigma + K - T}{2}\right) + \sqrt{\left(\frac{\Sigma + K - T}{2}\right)^2 + \frac{KT}{2}}.$$

Ich verfuhr ähnlich wie **Bugarszky**, der, um den Dissociationsgleichgewichtskoeffizienten im voraus **annähernd** bestimmen zu können[1]), den Wert des Σ durch Anwendung von überflüssigem Bromwasserstoff so gross machte, dass c' daneben vernachlässigt werden konnte. Ich verfuhr auch so, und indem ich durch die richtige Auswahl von A_0 den Wert des c als Summand neben $\Sigma + K - T$ vernachlässigte, konnte ich mit genügender Annäherung anstatt der Gleichung:

$$c\,[c + \Sigma + K - T] - \frac{KT}{2} = 0$$

die folgende Formel in die (a)-Differentialgleichung einsetzen:

$$c = \frac{KT}{2(\Sigma + K - T)},$$

welche nach ausgeführter Integrierung den folgenden annähernden Wert des **Geschwindigkeitskoeffizienten** ergab:

Tabelle 15.

Temperatur 25°. Anfangskonzentration: Mol per Liter. Die Konzentration der im voraus hinzugegebenen Säure HBr (Mol per Liter) = 0·02.

$\left.\begin{array}{l} Br_2 \\ H.COOH \end{array}\right\}$ 0·002.

$t - t_0$ die Zeit seit der ersten Titrierung in Minuten	Zu 51·37 ccm des R.-Gemisches verbrauchte 0·01963-n. Thiosulfatlösung in ccm	T der Bromtiter in Normalgehalt ausgedrückt	k
Vor der Wirkung	10·47	0·00400	—
0	9·35	0·00357	—
13	6·90	0·00264	3020
30	5·07	0·00196	3110
45	4·24	0·00162	3060
58	3·70	0·00141	3030

Mittelwert = 3050

Tabelle 16.

Temperatur 25° Anfangskonzentration: Mol per Liter. Die Konzentration der im voraus hinzugegebenen Säure HNO_3 (Mol per Liter) = 0·02.

$\left.\begin{array}{l} Br_2 \\ H.COOH \end{array}\right\}$ 0·002.

Vor der Wirkung	10·47	0·00400	—
0	9·78	0·00374	—
6	7·96	0·00303	4040
15	6·36	0·00243	3800
32	4·53	0·00173	3930
47	3·59	0·00137	4040

Mittelwert = 3920

[1]) Loc. cit.

$$k = \frac{1}{(t-t_0)K} \cdot \left[\frac{T_0 - T}{T} \cdot \frac{1}{T_0} 4(\Sigma + K) + 4 \ln \frac{T}{T_0}\right].$$

T_0 bedeutet den bei der ersten Titrierung (in der Zeit von t_0) gefundenen und durch den Normalgehalt ausgedrückten Bromtiter, $K = 0{\cdot}000214$[1]) aber den Dissociationsgleichgewichtskoeffizienten der Ameisensäure. Die Angaben, mit deren Hilfe ich k nach dieser Formel berechnete, sind in den Tabellen 15, 16, 17 zu finden.

Tabelle 17.

Temperatur 25°. Anfangskonzentration: Mol per Liter.

$\left.\begin{array}{l} Br_2 \\ H.COOH \end{array}\right\}$ 0·01.

$t - t_0$ die Zeit seit der ersten Titrierung in Minuten	Zu 9·83 ccm des R.-Gemisches verbrauchte 0·02092-n. Thiosulfatlösung in ccm	T der Bromtiter in Normalgehalt ausgedrückt	k[2])
Vor der Wirkung	9·40	0·0200	—
0	5·44	0·0116	—
2	3·93	0·0084	3300
5	3·00	0·0064	3080
10	2·26	0·0048	2950
16	1·73	0·0037	3040
		Mittelwert =	3050

Die Tabellen 16 und 17 sind die, welche besonders schöne Werte ergeben; aber wenn die zum Reaktionsgemisch gegebene Säure Salpetersäure war, waren die Werte k um ein beträchtliches grösser; ich glaube, dass der Grund dieses Umstandes der ist, dass hier der Einfluss des NO_3'-Ions eine Rolle spielt.

II. Fall. (Annähernde Besprechung.) Anwendung von überschüssigem HBr.

Überschüssiges HBr gibt der Konzentration des Bromes folgende Form[3]):

$$c' = \frac{K'T}{2\Sigma}.$$

Mit derselben Vernachlässigung ist die Konzentration des aktiven Formiations:

---

[1]) Nernst, Theoret. Chemie, 5. Aufl., S. 506.

[2]) $k = \frac{1}{(t-t_0)K} \cdot \left\{\frac{T_0 - T}{T_0 T} \cdot 4(\Sigma + K) + 4 \ln \frac{T}{T_0}\right\}$

$\Sigma = T0_0$ der Bromtiter vor der Wirkung ist.

[3]) Bugarszky, loc. cit.

$$c = \frac{KT}{2A_0}.$$

Wenn wir diese Werte von c und c' in die Differentialgleichung $-\frac{dT}{dt} = kcc'$ substituieren, bekommen wir nach der Integration die folgende Gleichung:

$$k = \frac{4 \cdot A_0'\Sigma}{(t-t_0)K \cdot K'} \cdot \frac{T-T_0}{T \cdot T_0}.$$

Tabelle 18.

Temperatur 25°. Anfangskonzentration: Mol per Liter. Im voraus hinzugegebene Säure $HBr = A_0 = 0{\cdot}4$. $H^{\cdot}$-Ionkonzentration[1]) (Mol per Liter) $A_0' = 0{\cdot}364$.
$\left.\begin{array}{l} Br_2 \\ H.COOH \end{array}\right\}$ 0·008.

$t - t_0$ die Zeit seit der ersten Titrierung in Minuten	Zu 25·42 ccm des R.-Gemisches verbrauchte 0·02039-n. Thiosulfatlösung in ccm	T der Bromtiter in Normalgehalt ausgedrückt	k
Vor der Wirkung	19·93	0·0160	–
0	19·44	0·0156	–
81	17·29	0·0139	3740
270	13·80	0·0111	3690
360	12·60	0·0101	3670
440	11·69	0·0094	3670
505	10·93	0·0088	3760
			Mittelwert = 3710

Tabelle 19.

Temperatur 25°. Anfangskonzentration: Mol per Liter. Im voraus hinzugegebene Säure $HBr = A_0 = 1{\cdot}0473$. $H^{\cdot}$-Ionkonzentration[1]) (Mol per Liter) $= A_0 = 0{\cdot}8827$.
$\left.\begin{array}{l} Br_2 \\ H.COOH \end{array}\right\}$ 0·01090.

$t - t_0$ die Zeit seit der ersten Titrierung in Minuten	Zu 10 ccm des R.-Gemisches verbrauchte 0·02-n. Thiosulfatlösung in ccm	T der Bromtiter in Normalgehalt ausgedrückt	k
Vor der Wirkung	10·59	0·0218	–
0	10·48	0·0216	–
350	9·44	0·0194	3270
420	9·27	0·0191	3230
490	9·10	0·0187	3220
1370	7·44	0·0153	3100
			Mittelwert = 3210

[1]) Auf Grund des molekularen Leitvermögens gewonnene Werte; siehe Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte 167 (1898).

Da spielt anstatt A_0 A_0' eine Rolle, womit ich andeuten will, dass — nach unserer Theorie — diejenigen $H^{\cdot}$-Ionen in Betracht zu ziehen sind, welche durch die Dissociation einer Bromwasserstofflösung von mittelmässiger Konzentration entstanden sind.

Die Tabellen 18 und 19 fassen die solchermassen gewonnenen Werte des Geschwindigkeitskoeffizienten zusammen.

Folglich wird hier der Wert des k in gleichem Masse von $K' = 0{\cdot}0665$ [1]), dem Gleichgewichtskoeffizienten des HBr, wie von $K = 0{\cdot}000214$, dem der Ameisensäure, beeinflusst.

Tabelle 20.

Temp. 25°. Anfangskonzentration: Mol per Liter. Zum R.-Gemisch im voraus hinzugegebene Säure, $HBr = A_0 = 0{\cdot}01$ Mol per Liter.

Br_2, $HCOOH$ } 0·001

$t - t_0$, die Zeit seit der ersten Titrierung in Minuten	Zu 51·52 ccm des R.-Gemisches verbrauchte 0·02002-norm. Thiosulfatlösung in ccm	T der Bromtiter in Normalgehalt ausgedrückt	C[2]) die Konzentration der aktiven Ameisensäure	k[3])
Vor der Wirkung	5·14	0·00200	—	—
0	4·66	0·00181	0·00001862	—
4	4·15	0·00161	0·00001635	3200
13	3·36	0·00131	0·00001286	3240
35	2·32	0·00090	0·00000857	3240
43′ 30″	2·08	0·00081	0·00000754	3280
			Mittelwert:	3240

Tabelle 21.

Temp. 25°. Anfangskonzentration: Mol per Liter. Zum R.-Gemisch im voraus hinzugegebene Säure, $HNO_3 = Ao = 0{\cdot}01$ Mol per Liter.

Br_2, $HCOOH$ } 0·001

$t - t_0$	Thiosulfatlösung in ccm	T	C	k
Vor der Wirkung	5·14	0·00200	—	—
0	4·50	0·00175	0·00001791	—
4	4·00	0·00156	0·00001560	3580
13	3·20	0·00125	0·00001208	3650
30	2·24	0·00087	0·00000082	3960
43	1·86	0·00072	0·00000067	3920
			Mittelwert:	3770

[1]) Ich benutzte die Ergebnisse von **Bugarszkys** Messungen.

[2]) $c = -\left(\frac{\Sigma + K - T}{2}\right) + \sqrt{\left(\frac{\Sigma + K - T}{2}\right)^2 + \frac{KT}{2}}$

[3]) $k = \frac{2}{t - t_0}\left\{\frac{C_0 \; C}{C}\cdot\frac{1}{C_0} + \left(-\frac{K}{2} + \frac{1}{\Sigma + K}\right) l_n \frac{2}{K} \cdot l_n \frac{C_0 + \frac{K}{2}}{C + \frac{K}{2}} - \frac{1}{\Sigma + K} l_n \frac{C_0 + \Sigma + K}{C + \Sigma + K}\right\}$

III. Fall. (Genaue Darstellung.)

Nach der annähernden Besprechung, deren Ergebnisse zufriedenstellend genug sind, mache ich meine genauern Berechnungen bekannt; hier habe ich nämlich den Wert des c, als eines zu addierenden Gliedes, nicht vernachlässigt.

Wenn Brom und Ameisensäure äquimolar aufeinander wirken ($D = 0$), aber die Konzentration des aktiven Bromes noch immer mit $c' = \frac{T}{2}$ bezeichnet werden kann, und ich den folgenden Wert:

$$c = -\left(\frac{\Sigma + K - T}{2}\right) + \sqrt{\left(\frac{\Sigma + K - T}{2}\right)^2 + \frac{KT}{2}}$$

in die auf der Seite 644 sich befindliche a) Differentialgleichung substituiere, so drückt, nach ausgeführter Integration, den Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion folgende genaue Gleichung aus:

Tabelle 22.

Temp. 25°. Anfangskonzentration: Mol per Liter. Zum R.-Gemisch im voraus hinzugegebene Säure $HBr = H_0 = 0{\cdot}005$ Mol per Liter.

$\left.\begin{matrix} Br_2 \\ HCOOH \end{matrix}\right\} 0{\cdot}001$

$t - t_0$, die Zeit seit der ersten Titrierung in Minuten	Zu 51·37 ccm des R.-Gemisches verbrauchte 0·02004 norm. Thiosulfatlösung in ccm	T der Bromtiter in Normalgehalt ausgedrückt	C[1] die Konzentration der aktiven Ameisensäure	k[2]
Vor der Wirkung	5·13	0·00200	—	—
0	4·56	0·00178	0·00003477	—
4	3·73	0·00146	0·00002684	3330
13	2·74	0·00107	0·00001853	3160
23	2·12	0·00083	0·00001383	3180
37	1·64	0·00064	0·00001041	3130
45′ 30″	1·41	0·00055	0·00000084	3470
			Mittelwert:	3250

[1]) $c = -\left(\frac{K + T_{00} - T}{2}\right) + \sqrt{\left(\frac{K + T_{00} - T}{2}\right)^2 + \frac{KT}{2}}$

[2]) $$k = \frac{2}{t - t_0}\left\{\frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{1}{C_0} + \left(-\frac{2}{K} + \frac{1}{T_{00} + K}\right) l_n \frac{C_0}{C} + \frac{2}{K} l_n \frac{C_0 + \frac{K}{2}}{C + \frac{K}{2}} - \frac{1}{T_{00} + K} l_n \frac{C_0 + T_{00} + K}{C + T_{00} + K}\right\}$$ wo T_{00} den Bromtiter vor der Wirkung bedeutet.

Tabelle 23.

Temp. 25°. Anfangskonzentration: Mol per Liter.
$Br_2 = 0{\cdot}008070$ $HCOOH = 0{\cdot}008070$

$t - t_0$, die Zeit seit der ersten Titrierung in Minuten	Zu 10·03 ccm des R.-Gemisches verbrauchte 0·01982-norm. Thiosulfat-lösung in ccm	*T* der Bromtiter in Normalgehalt ausgedrückt	*C*[1]) die Konzentration der aktiven Ameisensäure	*k*[2])
Vor der Wirkung	8·16	0·01614	—	—
0	4·82	0·00953	0·0001463	—
6	2·46	0·00486	0·0000451	3060
10	1·94	0·00384	0·0000327	3090
14	1·59	0·00314	0·0000255	3180
18	1·40	0·00277	0·0000218	3080
25	1·13	0·00224	0·0000169	3110
			Mittelwert:	3100

Tabelle 24.

Temp. 25°. Anfangskonzentration: Mol per Liter.
$Br_2 = 0{\cdot}004666$ $HCOOH = 0{\cdot}004666$

$t - t_0$, die Zeit seit der ersten Titrierung in Minuten	Zu 28·96 ccm des R.-Gemisches verbrauchte 0·02103-norm. Thiosulfat-lösung in ccm	*T* der Bromtiter in Normalgehalt ausgedrückt	*C*[1]) die Konzentration der aktiven Ameisensäure	*k*[2])
Vor der Wirkung	12·85	0·00933	—	—
0	7·80	0·00566	0·0001503	—
6	3·83	0·00291	0·0000467	2930
10	3·03	0·00220	0·0000319	3230
15	2·43	0·00177	0·0000235	3330
25	1·77	0·00129	0·0000163	3280
			Mittelwert:	3190

Tabelle 25.

Temp. 25°. Anfangskonzentration: Mol per Liter.
$Br_2 = 0{\cdot}002105$ $HCOOH = 0{\cdot}002105$

$t - t_0$, die Zeit seit der ersten Titrierung in Minuten	Zu 51·37 ccm des R.-Gemisches verbrauchte 0·02103-norm. Thiosulfat-lösung in ccm	*T* der Bromtiter in Normalgehalt ausgedrückt	*C*[1]) die Konzentration der aktiven Ameisensäure	*k*[2])
Vor der Wirkung	10·29	0·00421	—	—
0	6·09	0·00249	0·0001294	—
6	3·11	0·00127	0·0000426	3290
14	2·12	0·00086	0·0000259	3090
20	1·74	0·00071	0·0000204	3020
25	1.50	0·00061	0·0000171	3050
30	1·33	0·00054	0·0000149	3040
			Mittelwert:	3100

[1]) [2]) Siehe Anmerkung auf voriger Seite.

$$k = \frac{2}{t - t_0}\left[\frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{1}{C_0} + \left(-\frac{2}{K} + \frac{1}{\Sigma + K}\right) l_n \frac{C_0}{C} + \frac{2}{K} l_n \frac{C_0 + \frac{K}{2}}{C + \frac{K}{2}} - \frac{1}{\Sigma + K} l_n \frac{C_0 + \Sigma + K}{C + \Sigma + K}\right]$$

Selbstverständlich spielt hier K' keine Rolle mehr, da $C' = \frac{T}{2}$ ist und nur K, die Dissociationskonstante der Ameisensäure kommt in der Gleichung vor.

Wenn die Theorie richtig ist, muss diese Gleichung einen konstanten Wert für k ebenso im Falle Anwendung von HBr, HNO_3 geben, wie auch, wenn eine solche starke Säure im voraus nicht zugegeben wird.

Auf das beziehen sich die Tabellen 20—25.

Den Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten in gesäuertem Reaktionsgemisch oder auch ohne Säure, ist tatsächlich **konstant**, was für die Richtigkeit der aufgestellten Theorie spricht. Als Wert der Geschwindigkeitskonstanten, für das Verschwinden des Formiationes infolge der Einwirkung von Brom in wässeriger Lösung bei 25° und in Mol/Liter-Einheiten ausgedrückt, ergibt sich im Mittel zu $k = 3280$.

Ich fühle mich verpflichtet, an Herrn Prof. **Bugarszky** meinen verbindlichsten Dank anszusprechen, in dessen Institut ich meine Untersuchungen ausführte, für die unzähligen guten Ratschläge und Anweisungen, mit denen er mich während der ganzen Dauer meiner Arbeit in so liebenswürdiger Weise unterstützte.

Chem. Inst. der tierärztl. Hochschule, **Budapest.**

Über die Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten aus Stromspannungskurven.

Von

A. Eucken.

(Aus dem physik.-chem. Institut der Universität Berlin.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 12. 09.)

Meine Versuche, aus Stromspannungskurven die Dissociationsgeschwindigkeit von Komplexionen zu bestimmen[1]), ergaben als Resultat nur eine untere Grenze der Geschwindigkeitskonstanten (für das Ion $AgCy_2$: $k > 7{\cdot}5.10^{20}$ abs.); allein bei den komplexen Kupfercyanionen schien die Reaktionsgeschwindigkeit infolge ihrer ausserordentlich kleinen Dissociationskonstanten messbar zu sein (in roher Annäherung: $k = 10^{25}$). Versuche, die Herr Dr. Hans Goldschmidt mit einigen organischen Säuren als Depolarisatoren anstellte, führten entgegen meinen frühern, provisorischen Angaben[2]) zu dem Ergebnis, dass wir der Dissociation der elektrisch neutralen Säuremoleküle gleichfalls eine ausserordentlich grosse Geschwindigkeit zuschreiben müssen, zu deren Bestimmung die Methode nicht ausreicht.

Um darzutun, dass dieses im wesentlichen negative Resultat nicht durch eine falsche Grundvorstellung oder dergleichen bedingt ist, stellte ich mir die Aufgabe, die Grösse einer auch nach andern Methoden bestimmbaren Reaktionsgeschwindigkeit aus Stromspannungskurven zu ermitteln. Zwar gelang es mir nicht, eine Reaktion von bekannter oder messbarer Geschwindigkeit zu finden, auf die ich die früher abgeleiteten Beziehungen unmittelbar hätte anwenden können[3]). Doch stellt die Esterverseifung — worauf mich Herr Prof. Nernst gütigst hinwies — eine

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 562 (1908).

[2]) Loc. cit. S. 579. Herr Dr. Goldschmidt zeigte durch seine (bisher unveröffentlichten) Messungen, dass die früher von mir beobachteten, der Ionenreaktionsgeschwindigkeit zugeschriebenen Effekte zweifellos durch andere Ursachen bedingt sind.

[3]) Ein Versuch, die Geschwindigkeit der tautomeren Umlagerung einer zu Depolarisationsversuchen geeigneten, d. h. nicht zu schwachen Pseudosäure (Dinitrophenol) zu bestimmen, scheiterte an der grossen Zersetzlichkeit dieser Substanz an H_2-Elektroden.

zur Untersuchung auch auf elektrochemischem Wege passende Reaktion dar. Polarisiert man nämlich eine neutrale Salzlösung, so bildet sich an der Kathode Alkali, dessen Diffusion einen Reststrom bewirkt. Dieses Alkali wird durch die Verseifung eines gelösten Esters zum Teil fortgenommen; bei gleicher Stromstärke wird daher im Vergleich zu der esterfreien Lösung eine Erniedrigung des Potentials, oder — dieser Fall ist rechnerisch einfacher zu behandeln — bei gleichem Potential wird eine Erhöhung der Stromstärke erfolgen. Obgleich es sich hier um einen mit der Dissociation nicht direkt vergleichbaren Vorgang handelt, so ist die zugrunde liegende Differentialgleichung und die rechnerische Behandlung hier die gleiche wie dort. Man gewinnt daher durch die experimentelle Prüfung der für die Esterverseifung abgeleiteten Beziehung eine wenn auch indirekte Kontrolle der für die Dissociation der Komplexionen geltenden Gleichungen.

Berechnung der Stromspannungskurve.

Nimmt man an, der Stromtransport erfolge in einer neutralen Lösung in der Nähe der Kathode während des stationären Zustandes nur durch die OH-Ionen, so gilt für die Stromspannungskurve folgende Beziehung:

$$I_0 = \frac{Dq(c_k - c_0)}{v\delta} = \frac{Dqc_0(e^{\alpha P} - 1)}{v\delta}, \qquad (1a)$$

wo I_0 die Stromstärke, q die wirksame Oberfläche der Elektrode, δ die Länge der Diffusionsschicht, D den Diffusionskoeffizienten, c_k und c_0 die Konzentration der OH-Ionen an der Elektrode, resp. in der Lösung bedeuten. P stellt die Polarisation dar, die bei hinreichender Konzentration der Lösung an Neutralsalz der Spannung (Potential) der Elektrode gleichzusetzen ist. Der Faktor α würde nach der Theorie der Konzentrationsketten von Nernst den Wert $1/_{0 \cdot 058}$ haben, doch findet man ihn (vermutlich infolge der Überspannung des abgeschiedenen Gases) experimentell stets kleiner. Gleichung (1a) bietet das Gegenstück zu der die Abscheidung von Depolarisatoren darstellenden Gleichung:

$$I_0 = \frac{D'q(c_0 - c_k)}{v\delta} = \frac{D'qc_0(1 - e^{-\alpha P})}{v\delta},$$

die für geeignete Werte von P in die Grenzstrombeziehung:

$$I_{gr} = \frac{D'qc_0}{v\delta} \qquad (1b)$$

übergeht. Auch hier findet man für α experimentell stets kleinere Werte als $1/_{0 \cdot 058}$ [1]).

[1]) Vgl. z. B. Eucken, loc. cit. S. 72.

Das den Strom bewirkende Konzentrationsgefälle der OH-Ionen sei in Fig. 1 in neutraler Lösung durch AC dargestellt. Durch Esterzusatz wird offenbar bei gleichem c_k die mittlere Konzentration der OH-Ionen herabgesetzt, wodurch ihr Konzentrationsgefälle in der Nähe der Elektrode (und damit die Stromstärke) ansteigt. Der Einfachheit halber sei im folgenden die Konzentration des Esters (a) so gross (oder die Stromstärken so klein) vorausgesetzt, dass diese Grösse als konstant anzusehen ist. Bedeutet dann k die Geschwindigkeitskonstante, c (wie oben) die Konzentration der OH-Ionen und x die Entfernung von der Elektrode, so gilt für die in einem Volumenelement umgesetzte Menge[1]):

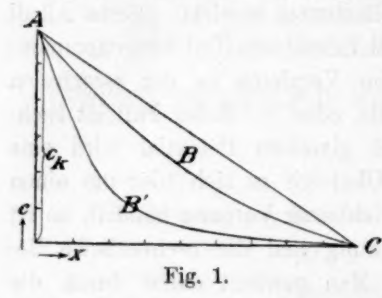


Fig. 1.

$$D \frac{d^2 c}{dx^2} = kac, \tag{2}$$

indem die Gegenreaktion, wie üblich, vernachlässigt wird. Die Integration ergibt zunächst:

$$D\left(\frac{dc}{dx}\right)^2 = kac^2 + C. \tag{2a}$$

Für $c = c_k$ ist anstatt $\frac{dc}{dx} : \frac{Iv}{Dq}$ zu setzen, so dass man:

$$\frac{I^2 v^2}{q^2 D} = kac_k^2 + C \tag{2b}$$

erhält. Zur Berechnung von C ist die Integration von (2a) fortzusetzen:

$$\int \frac{dc}{\sqrt{kac^2 + C}} = -\int \frac{dx}{\sqrt{D}}.$$

Das negative Vorzeichen der Quadratwurzel ist zu wählen, da $\frac{dc}{dx}$ negativ ist. Es folgt:

$$x = -\sqrt{\frac{D}{ka}} \ln\left(\sqrt{ka}\,c + \sqrt{kac^2 + C}\right) + \text{Konst.}$$

mit den Grenzbedingungen:

$$c = c_k \text{ für } x = 0,$$
$$c = 0 \quad „ \quad x = \delta,$$

und:
$$\delta = \sqrt{\frac{D}{ka}} \ln \frac{\sqrt{ka}\,c_k + \sqrt{kac_k^2 + C}}{\sqrt{C}}$$

---

[1]) Vgl. Eucken, loc. cit. Gl. (1).

oder:
$$C = e^{-2\delta\sqrt{\frac{ka}{D}}}(\sqrt{ka}\,c_k + \sqrt{kac_k^2 + C})^2.$$

Unter der Annahme, dass c_k in (1a) und (2b) gleich sind, was bei gleichem Potential anzunehmen ist, lassen sich δ und c_k (unter Vernachlässigung von c_0) durch I (Stromstärke bei Esterzusatz) und I_0 (Stromstärke ohne Esterzusatz) ausdrücken:

$$A = e^{-2\frac{I}{I_0}\sqrt{1-A}}(1 + \sqrt{1-A})^2,$$

A, das für $\frac{Cq^2D}{I^2\nu^2}$ gesetzt ist, ist somit allein eine Funktion des Verhältnisses I/I_0, die indessen schwer explizit auszudrücken ist; in Fig. 2

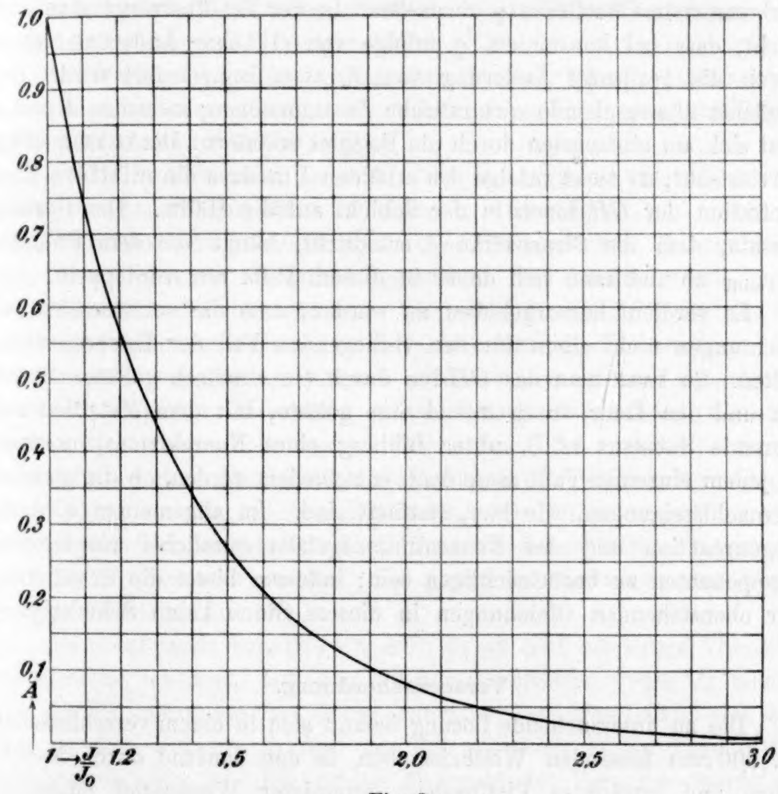


Fig. 2.

ist dieselbe graphisch dargestellt. Eliminiert man auch aus (2b) c_k mittels (1), so folgt schliesslich:

$$1 = \frac{ka\delta^2}{D}\left(\frac{I_0}{I}\right)^2 + \frac{Cq^2D}{I^2\nu^2},$$

oder:
$$[1 - A]\left(\frac{I}{I_0}\right)^2 = \frac{ka\delta^2}{D}. \qquad (3)$$

Die Grösse A ist als ein Mass für den Prozentsatz der aus der Schicht ohne Reaktion entweichenden OH-Ionen anzusehen; für $\frac{I}{I_0} > 3$ ist $A < 0{\cdot}01$, und daher praktisch von diesem Punkt an zu vernachlässigen (Fig. 1, Kurve $AB'C$). Von der Länge der Schicht δ (Rührgeschwindigkeit) ist allein die Grösse A abhängig, daher ist I, sobald es etwa dreimal grösser als I_0 ist von der Rührgeschwindigkeit nicht beeinflussbar. Das auf der rechten Seite von (3) vorkommende δ übt nur indirekt eine Wirkung auf I aus; es ist als Mass für die in (2b) vorkommende Oberfläche q anzusehen. In der Tat überzeugt man sich leicht, dass bei konstantem q infolge von (1) eine Änderung von δ durch die reziproke Änderung von I_0 stets kompensiert wird. Der zunächst überraschende quadratische Zusammenhang zwischen I und a lässt sich am einfachsten durch ein Beispiel erläutern: Denkt man sich a vervierfacht, so sinkt infolge des erhöhten Umsatzes die mittlere Konzentration der OH-Ionen in der Schicht auf die Hälfte. Der Gesamtumsatz, dem die Stromstärke I entspricht, hängt von dem Produkte $a \,.\, c_{\text{mittl.}}$ ab und kann sich daher in diesem Falle nur verdoppeln.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die vorstehenden Betrachtungen nicht allein für den vorliegenden Fall der Esterverseifung gelten. So kann man das OH-Ion durch ein anodisch gelöstes Metallion und den Ester durch irgend eine gelöste, mit dem Metallion reagierende Substanz (z. B. unter Bildung eines Komplexions) ersetzen. In jedem einzelnen Falle muss dann entschieden werden, ob die gleichen Vernachlässigungen, wie hier, statthaft sind. Im allgemeinen wird die Gegenreaktion und das Konzentrationsgefälle sämtlicher reagierender Komponenten zu berücksichtigen sein; indessen bietet die Erweiterung der obenstehenden Gleichungen in diesem Sinne keine Schwierigkeit.

Versuchsanordnung.

Die zu untersuchende Lösung befand sich in einem verschlossenen, ca. 300 ccm fassenden Weithalskolben, in den dauernd durch Natronlauge und erwärmtes Platinasbest gereinigter Wasserstoff eingeleitet wurde. Als Elektroden dienten platinierte Platinbleche. Es kamen verschiedene Arbeitselektroden (Kathoden) zur Verwendung:

1. Eine rotierende sogenannte Hobelelektrode[1]) (E_1) (Oberfläche:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 96 Fig. 9 (1907).

0·054 qcm). Sie diente, auch wenn sie nicht zur Messung benutzt wurde, als Rührer für die Flüssigkeit.

2. Eine tellerförmige, feststehende Elektrode (Oberfläche: 3·10 qcm). Die Rückseite war durch Paraffin, der Rand durch einen anliegenden, nach vorn etwa 3 mm vorstehenden Glaszylinder geschützt (E_2).

3. Zur Vergrösserung der Diffusionsschicht wurde E_2 bei einigen Versuchen mit Filtrierpapier (bestes Barytfilter) belegt; das Papier wurde an den Glasrand angekittet und lag unmittelbar auf der Elektrode auf. Bei kleinen Stromstärken störte die Gasentwicklung nicht, man erhielt mit der Elektrode stets verhältnismässig gut reproduzierbare Werte. Da die Grösse des wirksamen Querschnittes nicht angegeben werden kann, sind indessen die Messungen mit dieser Elektrode zur Berechnung der absoluten Grösse von k weniger sicher (E_3).

4. Dieselbe Elektrode. Anstatt Paraffin und Glasring durch einen zeitweise erneuerten Anstrich von Schellack zum Teil geschützt (Oberfläche: 2·70, resp. 2·90 qcm) (E_4).

5. Ein freistehendes, an einem eingeschmolzenen Platindraht befestigtes ungeschütztes, Blech (Oberfläche: 1·60 qcm) (E_5).

Die Stromstärke wurde durch ein wiederholt geeichtes Dosengalvanometer (von Keiser und Schmidt) gemessen. Das Potential wurde gegen eine Hilfselektrode abkompensiert; als solche fand eine $^1/_{100}$-norm. H_2-Elektrode, später eine Dezinormal-Kalomelelektrode Verwendung. Die Kompensationsvorrichtung bestand zunächst aus einem stromdurchflossenen, variablen Widerstand, dessen Potentialabfall durch ein empfindliches, geeichtes Voltmeter zu messen war. Bei spätern Versuchen verwandte ich einen Kompensationsapparat nach Wilsmore; beide Apparate führten zu den gleichen Resultaten. Als Nullinstrument benutzte ich ein Kapillarelektrometer. Ein Unterschied von 0·001 Volt konnte noch sicher gemessen werden; eine grössere Genauigkeit war wegen anderer Störungen unnötig.

Als Neutralsalz benutzte ich KCl, durch eine besondere Versuchsreihe stellte ich fest, dass von 0·1-norm. aufwärts weder I_0, noch I von der Konzentration des Salzes abhängig war. Man befand sich also stets in dem Gebiete, in dem der Potentialabfall in der Lösung verschwindend klein ist. Die grösste Mehrzahl der Versuche wurde mit einer 0·39-norm. KCl-Lösung angestellt. — Eine durchschnittliche Versuchsreihe verlief in folgender Weise: Die Lösung wurde zunächst mit einer geringen (genau bekannten) Menge HCl versetzt. Nachdem sie sich mit Wasserstoff gesättigt hatte, wurde der Grenzstrom bestimmt, dessen man zur Berechnung von δ bedarf (Gleichung 1b). Sodann wurde neu-

tralisiert; der Neutralitätspunkt wurde durch Potentialmessung bestimmt; indessen war es belanglos, ob die Lösung schwach sauer oder schwach alkalisch war. Dann wurde bei einigen bestimmten Potentialwerten, die 0·028 Volt auseinanderlagen [0·522 (I); 0·550 (II); 0·578 (III) usw. die Normal H_2-Elektrode] die Stromstärke gemessen (I_0). Darauf wurde etwas Ester hinzupipettiert. Zur Prüfung der Methode erwies sich Methylformiat als die geeignetste Substanz. Bei länger dauernden Messungen musste die entstehende Ameisensäure neutralisiert werden. Nachdem für die gleichen angegebenen Potentiale I bestimmt war, pipettierte ich 5—10 ccm der Lösung ab und stellte den Estergehalt durch Titration mit überschüssigem $Ba(OH)_2$ und Rücktitration mit KCl fest. Dann wurde aufs neue Ester hinzupipettiert usw. — Der elektrolytische Trog befand sich bei sämtlichen Messungen in einem auf 18° gehaltenem Wasserbad.

Messungen.

Da die rechte Seite von (3) bei konstantem Estergehalt (a) konstant ist, muss dasselbe für die linke Seite gelten. Dieses ist nur möglich, wenn I/I_0 stets, d. h. für beliebige Potentialwerte konstant ist. In der Tat gelang es, eine Anzahl Versuchsreihen zu erhalten, bei denen diese Bedingung innerhalb gewisser Grenzen befriedigend erfüllt war. Bei niedrigen Potentialen traten anfänglich unregelmässige Abweichungen nach dieser oder jener Seite ein, die offenbar durch die Anwesenheit störender Depolarisatoren[1]) bewirkt waren und später vermieden werden konnten. Bei höhern Potentialen nahm I/I_0 fast regelmässig stark ab. In einigen mit E_1 angestellten Versuchen, wo der Effekt von vornherein gering ist, beobachtete ich sogar bei höhern Potentialen zuweilen $I < I_0$ (vgl. Tabelle 2). In diesem Falle muss das in I wirksame c_k (Gleichung 2b) trotz des gleichen Potentials unbedingt kleiner sein als das I_0 bedingende c_k (Gleichung 1). Es bleibt keine andere Erklärung für diese Erscheinung übrig, als anzunehmen, dass der Ester irgendwie, voraussichtlich sekundär, eine die Polarisation der Elektrode erhöhende Wirkung ausübt. Im Sinne der Gleichung 1 würde es sich also um eine Verkleinerung des Faktors α handeln; überhaupt war diese Grösse häufig unkontrollierbaren Einflüssen unterworfen[2]); sie war von allen die Messung beeinflussenden Grössen am schlechtesten reproduzierbar. Es darf daher als ein besonderer Vorzug der Gleichung (3) gelten, dass

[1]) Insbesondere die entstehende Ameisensäure.

[2]) Sie hing unter anderm von der Art der Platinierung ab, was, wie erwähnt, ihren Zusammenhang mit der Erscheinung der Überspannung (im weitesten Sinne) nahelegt.

sie für ein beliebiges a gilt, nur muss es für I und I_0 das Gleiche d. h. I/I_0 muss konstant sein. Die Unveränderlichkeit dieses Ausdruckes innerhalb eines gewissen Gebietes bietet daher eine Gewähr, dass störende Einflüsse hinreichend ausgeschaltet waren, und die Beobachtungen zur Berechnung verwertbar sind. Ich habe im folgenden aus diesem Grunde nur Zahlen angegeben, bei denen I/I_0 bei drei verschiedenen Potentialen um höchstens 15 % verschieden ist. Als es mir bei den letzten Versuchen (mit E_4 und E_5) gelang, die Störungen bei den niedrigen Potentialwerten kleiner zu machen, erfüllten fast sämtliche Beobachtungen (95 %) diese Bedingung. In der Regel war die Konstanz sehr viel besser.

Für die gleiche Elektrode soll nach (3) bei variablem Estergehalt: $(1-A)\left(\frac{I}{I_0}\right)^2 \frac{1}{a}$ konstant sein. Als Beispiel führe ich die beiden vollständigen, mit E_4 gewonnenen Versuchsreihen an (Tabelle 1).

Tabelle 1.

I/I_0				I/I_0 (Mittel)	A	$a \cdot 10^3$ abs.	$\frac{1-A}{a}\left(\frac{I}{I_0}\right)^2 \cdot 10^{-3}$
Potential I	II	III	IV				
1·41	1·36	1·34	1·32	1·36	0·375	0·0102	113
2·00	2·10	2·03	1·95	2·02	0·080	0·0295	127
3·11	3·23	3·03	2·78	3·04	0·005	0·0810	113
4·12	4·21	4·10	3·65	4·02	—	0·170	95
1·37	1·45	1·46	1·44	1·43	0·317	0·0134	104
2·24	2·14	2·35	2·21	2·23	0·047	0·039	122
3·54	3·47	3·62	3·33	3·49	—	0·126	97
							Mittel: 110

Dass die Tabelle für mittlere a-Werte höhere Zahlen liefert, als für kleine und grosse, scheint hier durch einen Zufall bedingt zu sein. Wenigstens ist bei Versuchen mit andern Elektroden diese Erscheinung nicht bemerkbar (vgl. Tabelle 3).

Den Einfluss der Dicke der Diffusionsschicht (Stromdichte) auf I/I_0 zeigt qualitativ als Beispiel Tabelle 2, wo I_0 und I für den Wert

Tabelle 2.

Potential	E_1			E_2			E_3		
	I_0	I	I/I_0	I_0	I	I/I_0	I_0	I	I/I_0
I	10	14	1·4	24·5	82	3·4	6·0	46	7·7
II	21	27	1·28	60·5	200	3·3	14·2	127	8·9
III	44	50	1·14	152	443	2·9	35·0	332	9·5
IV	93	100	1·06	372	990	2·7	84·0	735	8·7
V	192	192	1·00	800	—	—	218·0	1490	6·8
VI	365	340	0·93	—	—	—	—	—	—

$a = 0{\cdot}046$-norm. bei verschiedenen Elektroden und verschiedenen Potentialen nebeneinandergestellt sind.

Der Ausdruck $\frac{1-A}{a}\left(\frac{I}{I_0}\right)^2$, wie er für die verschiedenen Elektroden ermittelt wurde, ist in Tabelle 3 verzeichnet. Bei E_1 sind die Effekte so gering, dass diese Beobachtungen nicht quantitativ verwertbar sind.

Tabelle 3.

Elektrode		$a\,.\,10^3$	$\frac{1-A}{a}\left(\frac{I}{I_0}\right)^2 10^{-3}$	Mittel
E_2 [1])	α	0·045	236	236
	β	0·041	121	121
	γ	0·045	93	
	γ	0·046	92	89
	γ	0·145	83	
E_3		0·025	1870	
		0·051	2050	
		0·058	1750	1840
		0·128	1910	
E_5		0·0124	68	
		0·021	53	
		0·029	71	
		0·029	78	
		0·050	63	68
		0·056	80	
		0·084	67	
		0·134	68	

Um endlich nach (3) k berechnen zu können, ist die Grösse von δ für die einzelnen Elektroden festzustellen, was durch den vor jeder Versuchsreihe gemessenen Grenzstrom in saurer Lösung möglich ist:

$$I_{gr} = \frac{D'.c_0.q}{v\,\delta}.$$

Setzte man hier für D' den Wert $0{\cdot}26\,.\,10^{-6}\,u$ (u = Beweglichkeit des H-Ions) $= 0{\cdot}822\,.\,10^{-4}$ (18°) ein, so würde man auf die unvollständige Dissociation und andere Korrekturen keine Rücksicht nehmen. Ich versuchte daher, D' durch den Vergleich des Grenzstroms für das H-Ion (resp. HCl) mit dem anderer Depolarisatoren zu bestimmen. Die Messungen wurden mit verschiedenen (mindestens im Verhältnis 1 : 2 stehenden) Konzentrationen und zwei Elektroden ausgeführt. $\frac{I_{gr}}{c_0}$ ist die dem Diffusionskoeffizienten proportionale Grösse; ich erhielt für sie (in willkürlichem Masse):

[1]) Je nach der Stellung der Elektrode und der Rührgeschwindigkeit erhielt man verschiedene Effekte.

Tabelle 4.

Depolarisator	$\frac{I_{gr}}{c_0}$ (E_4)	$\frac{I_{gr}}{c_0}$ (E_1)	$D \,.\, 10^4$ (Mittel)
Essigsäure	120	15·4	[0·1075]
Jod	91	12	0·083
OH-Ion	237	—	0·213
H-Ion	378	49	0·341

Der Grenzstrom für die OH-Ionen wurde in alkalischer, mit O_2 gesättigter Lösung bei anodischer Polarisation erhalten.

Die gefundenen Diffusionskoeffizienten zeigen geringere gegenseitige Unterschiede, als man (selbst unter Berücksichtigung der nur teilweisen Dissociation der sauren, resp. alkalischen Lösung) erwarten sollte. Dieselbe Erscheinung (zu geringe Unterschiede der nach der Reststrommethode gemessenen Diffusionskoeffizienten) wurde übrigens bereits von Merriam[1]), Brunner[2]) und mir beobachtet; sie beweist, dass der Grenzstrom offenbar durch Gleichung (1 b) nicht vollständig exakt formuliert ist. Als Grundwert zur Berechnung der absoluten Grösse der Diffusionskoeffizienten diente der der Essigsäure; diese Wahl erschien mir deshalb als die am wenigsten willkürliche, da diese Konstante durch direkte Versuche[3]) genau bestimmt wurde, fernerhin dürfte es vorzuziehen sein, solange ein bestimmter Anhalt fehlt, eine mittlere Grösse und nicht einen Extremwert zugrunde zu legen. Unter Verwendung des Wertes $0{\cdot}341 \,.\, 10^{-4}$ für den bei der Depolarisation der Salzsäure wirksamen Diffusionskoeffizienten berechnet sich die Schichtdicke, wie folgt:

$$\delta = \frac{0{\cdot}341 \,.\, 10^{-4} \,.\, 3{\cdot}45 \,.\, 10^{-7}}{1{\cdot}033 \,.\, 10^{-4}} \frac{q}{I_{gr}} = 1{\cdot}14 \,.\, 10^{-7} \frac{q}{I_{gr}} \text{ cm},$$

wenn I_{gr} den bei der Konzentration $c_0 = 3{\cdot}45 \,.\, 10^{-7}$ g-Äqu./ccm be-

Tabelle 5.

Elektrode		O	$I_{gr} \,.\, 10^5$	δ	$\frac{1-A}{a}\left(\frac{I}{I_0}\right)^2 . 10^3$	k
E_2	α	3·10 (für α, β, γ)	2·16	0·0164	236	18700
	β		2·80	0·0126	121	16300
	γ		3·62	0·0098	89	18200
E_3		—	3·62	0·043	1840	21200
E_4	α	2·90 [4])	3·82	0·087	110 (für α, β)	31000
	β	2·70	3·42	0·090		29000
E_5		1·60	2·85	0·064	68	35300

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 240 (1900).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 28 (1907).

[3]) Oeholm, Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 309 (1905).

[4]) Verschiedener Schellackanstrich.

obachteten Grenzstrom darstellt. Zur Berechnung von k wurde für D_{OH} der Wert $0{\cdot}213 \, . \, 10^{-4}$ benutzt.

Bei E_3 kann man offenbar aus der Oberfläche keinen Rückschluss auf den wirksamen Querschnitt ziehen. δ wurde in diesem Falle angenähert gleich der Dicke des (feucht gemessenen) Filtrierpapieres (0·030 mm), vermehrt um die Länge der Diffusionsschicht derselben Elektrode ohne Filtrierpapier (im Mittel 0·013 mm) angenommen. Die niedrigen Werte von E_2 sind wahrscheinlich durch einen falschen Wert von q entstellt, indem ohne weiteres die ausgemessene Oberfläche der Elektrode gleich dem wirksamen Querschnitt angenommen wurde. Vermutlich war die wirksame Oberfläche in Wahrheit kleiner, die Verkleinerung könnte durch Stagnation der bewegten Lösung in den Ecken zwischen Elektrode und Glasrand bewirkt sein. Eine geringfügige Herabsetzung des Durchmessers der Elektrode würde bereits eine merkliche Erhöhung von k zur Folge haben, da es biquadratisch von der Grösse des Durchmessers abhängt. Bei E_5 und E_4 war diese Fehlerquelle geringer; da die Masse für E_5 wegen dessen unregelmässiger Gestalt weniger sicher sind, beanspruchen die mit E_4 erhaltenen Werte am meisten Vertrauen.

Zur Prüfung der in Tabelle 5 berechneten Werte für k versuchte ich nun, diese Grösse nach einer andern Methode — durch die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit einer sehr verdünnten, mit Ester versetzten Lösung von $Ba(OH)_2$ — zu messen. Ein Beispiel hierfür ist in der folgenden Tabelle angeführt; in der ersten Reihe befindet sich die Zeit (in Sekunden), in der zweiten der beobachtete Widerstand, in der dritten die molekulare Leitfähigkeit der Lösung. Daraus ergibt sich ohne weiteres die Menge (x) des in jedem Zeitpunkt noch vorhandenen Esters; in der letzten Reihe stehen die sich ergebenden Geschwindigkeitskonstanten, wie sie sich aus der Formel $k = \frac{1}{(a-b)\,t} \ln \frac{(a-b+x)\,b}{x\,.\,a}$

Tabelle 6.

t (Sek.)	W (Ohm)	Λ	$x \, . \, \frac{10^6}{1{\cdot}455}$	$k \, . \, 10^{-4}$
0	138·1	220	—	—
30	194·1	156·5	0·420	2·87
60	219·5	138·5	0·254	2·77
90	233·3	130·5	0·181	2·74
120	243·6	125	0·130	2·89
180	254·6	119·2	0·077	[3·40]
∞	274·5	110·8	0·0	—
			Mittel	$2{\cdot}80 \, . \, 10^{-4}$

berechnen. a betrug $0{\cdot}001540 . 10^{-3}$, b $0{\cdot}001455 . 10^{-3}$ g-Äqu./ccm (b wurde durch nachträgliche Titration des überschüssigen Alkali mit 0·01 HCl bestimmt).

Zwei weitere Versuche mit derselben Konzentration ergaben $k =$ 2·68 und 2·75, drei mit doppelt so hoher Konzentration (die Zeitmessung war hier bereits weniger genau): $k =$ 2·70, 2·85), als Gesamtmittel erhält man somit $k = 2{\cdot}76 . 10^{-4}$ abs. Diese Zahlen sind wegen der direkten Art ihrer Bestimmung zweifellos sicherer als die in der Tabelle berechneten; immerhin ist die Übereinstimmung zwischen den mit E_4 und E_5 gewonnenen Werten bemerkenswert.

Beschränkte man sich darauf, infolge Gleichung (3) für verschiedene Ester nur das Verhältnis ihrer Geschwindigkeitskonstanten zu bestimmen, so fallen einige die absolute Berechnung beeinflussende Unsicherheiten fort; ich versuchte daher, für die Grösse $\left(\frac{1-A}{a}\right)\left(\frac{I}{I_0}\right)^2$ einen Wert für Methylacetat zu erhalten. Nur mit Hilfe von E_3 konnte ein einigermassen gut messbarer Effekt erhalten werden; es ergab sich:

$$\frac{1-A}{a}\left(\frac{I}{I_0}\right)^2 = \text{ca. } 10{\cdot}0$$

(Mittel einer Versuchsreihe), danach sollte die Verseifungsgeschwindigkeit des Methylformiats (nach Tabelle 3) etwa 180mal grösser sein als die des Methylacetat. Für Methylacetat fand ich durch einige Versuche (Titration) für die Verseifungsgeschwindigkeit bei 18° einen Wert von 130 abs.[1]), woraus sich unter Benutzung der oben angegebenen Zahlen für Methylformiat als das Verhältnis beider Grössen 216 hervorgeht. Eine bessere Übereinstimmung der beiden Werte ist kaum zu erwarten, da die elektrochemische Methode der Geschwindigkeitsmessung für langsame Geschwindigkeiten ungenau wird. Versuche mit einem andern, rascher verseifenden und daher bequemer messbaren Ester (Dichlorhydrin) führten zu keinem Ergebnis, da keine befriedigende Konstanz von I/I_0 zu erzielen war.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine einfache Beziehung abgeleitet (Gleichung 3), die (bei bekannter Grösse der Diffusionsschicht) die Vereinigungsgeschwindigkeit einer an der Elektrode gebildeten Substanz A mit einer in der Lösung befindlichen Substanz B aus dem Verhältnis zweier Strom-

[1]) Die Zahl steht mit der von Reicher [Lieb. Ann. 228, 252 (1875)] bei 9·4° gefundenen (56 abs.) im Einklang.

stärken (Stromstärke bei Anwesenheit und Abwesenheit der Substanz B) im absoluten Masse zu berechnen gestattet. Die Beziehung wurde durch Depolarisationsversuche mit Methylformiat bestätigt. Die der Berechnung zugrunde liegende Anschauung wird dadurch gefestigt, so dass auch der in einer frühern, von der gleichen Grundannahme ausgehenden Arbeit gezogene Schluss, die Dissociationsgeschwindigkeit von Komplexionen einiger Metalle sei praktisch unendlich gross, indirekt eine Stütze gewinnt.

2. Als praktisches Ergebnis geht aus dem vorhergehenden hervor, dass sich nach der beschriebenen Methode mühelos Geschwindigkeitskonstanten rasch verlaufender Reaktionen (für Versuche im bewegten Elektrolyten bildet etwa ein Wert von $k = 1000$ abs. praktisch die untere Grenze) mit einer gewissen Annäherung ermitteln kann. Doch stösst eine exakte Berechnung insbesondere infolge unserer ungenauen Kenntnis der Diffusionskoeffizienten und der wirksamen Oberfläche auf Schwierigkeiten. Trotzdem könnte die Methode für Reaktionsgeschwindigkeiten, die grösser als die Methylformiatverseifung sind (z. B. die Neutralisationsgeschwindigkeit von Pseudosäuren), von Nutzen sein, denn das Bereich bequemer Anwendbarkeit der elektrochemischen Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten erstreckt sich für Werte der Geschwindigkeitskonstanten k von etwa 1000 bis 10^{18} [1]), während eine Messung dieser Konstanten mit Hilfe direkter Zeitmessung bei $k =$ ca. 10^5 ihre obere Grenze findet.

[1]) Die Grenzen hängen ab von der Ordnung der Reaktion und der Lage des Gleichgewichtes; die angegebene obere Grenze gilt für eine monomolekulare Reaktion (Dissociation) und eine Dissociationskonstante von ca. 10^{-20}.

Versuche zur Trennung des Uran und Uran X auf elektrolytischem Wege und durch Kathodenzerstäubung.

Von

Dr. G. v. Sensel.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 12. 09.)

Die günstigen Ergebnisee, welche v. Lerch durch Anwendung der Elektrolyse auf Lösungen, die mehrere Umwandlungsstufen eines radioaktiven Körpers enthielten, erzielt hatte, bewogen mich, auch die Trennung des *UrX* von Uran auf diesem Wege zu versuchen. Im Falle des Erfolges hätte diese Methode den Vorteil, dass man beliebig dünne Schichten von „reinem" *UrX* herstellen könnte, während die üblichen Methoden Gemenge von *UrX* und einem nichtaktiven Fällungsmittel liefern. Aus letzterem Grunde stellte ich auch den Versuch an, derartige dünne Schichten von reinem *UrX* durch Kathodenzerstäubung zu gewinnen.

Zwar hatten bereits M. Levin[1]) und H. Greinacher[2]) diese Methoden mit negativem Erfolge angewendet, doch schien ein nochmaliges Betreten dieser Wege nicht aussichtslos, da die genannten Versuche noch einige Modifikationen zuliessen.

M. Levin hatte bei seinen Versuchen nur Zersetzungsspannungen von ca. 2 Volt angewendet und war zu dem Ergebnis gekommen, dass *Ur* und *Ur X* im radioaktiven Gleichgewicht ausgeschieden werden. Ich habe daher Spannungen von ca. 1·5—0·05 Volt angewendet und fand bei den erhaltenen Präparaten eine unzweifelhafte Abklingung, die auf einem Überschuss an *Ur X* hinweist. Reines *Ur X* konnte allerdings auch auf diesem Wege nicht erhalten werden.

H. Greinacher erwähnt in seiner Arbeit, dass die exponierten Scheibchen keinerlei photographische Wirkungen ausübten, woraus er den Schluss zog, dass keinerlei Zerstäubung stattfindet. Mit Hilfe der

[1]) „Über einige radioaktive Eigenschaften des Uraniums", Phys. Zeitschr. **7**, 692.
[2]) „Über Kathodenzerstäubung von Uran", Phys. Zeitschr. **9**, 385.

weitaus empfindlichern elektrischen Methode gelang es mir jedoch, zu beweisen, dass tatsächlich Zerstäubung eintritt, doch ist dabei, wie die Konstanz der Aktivität beweist, *Ur* und *Ur X* in der Gleichgewichtsmenge vertreten.

1. Versuchsanordnung bei den elektrolytischen Untersuchungen.

Als Elektrolyte wurden von mir konzentrierte wässerige Lösungen von Uranyloxalat, Uranylacetat und Uranylnitrat verwendet. Die Spannung wurde mittels eines in den Nebenschluss geschalteten Galvanometers gemessen. Die Dauer der Elektrolyse wurde je nach der Spannung von ca. 1—170 St. variiert, um hinreichend starke Niederschläge zu erhalten. Als Elektroden wurden sorgfältig gereinigte Kupferbleche von 4 qcm Flächeninhalt verwendet, deren Rückseite mit einem Paraffinüberzug versehen wurde. Letzterer hatte den Zweck, die Lötstelle vor der Einwirkung des Elektrolytes zu schützen und die Bildung eines Niederschlages auf der Rückseite der Elektroden zu verhindern. In einem einzigen Falle wurden Elektroden aus Zink verwendet. Nach der Exposition wurden die Bleche mit Wasser abgespült, um etwaige Reste der Lösungen zu entfernen, und hierauf langsam an der Luft getrocknet. Eine rasche Trocknung hat sich als untunlich erwiesen, da in diesem Falle die aus Acetat-, bzw. Nitratlösungen gewonnenen Niederschläge abbröckelten. Die Aktivität der Niederschläge wurde mittels eines Schmidt-Kurzschen Elektrometers[1]) gemessen. Die Prüfung der Aktivität erfolgte in den ersten 3—4 Tagen täglich, ferner nach Ablauf der ersten Woche seit der Herstellung des Präparates und von da an in Intervallen von einer, bzw. zwei Wochen.

2. Ergebnis der elektrolytischen Untersuchungen.

Die bei der Elektrolyse gewonnenen Präparate erwiesen sich sehr verschieden im Aussehen und Verhalten, je nachdem sie aus Oxalat-, Acetat- oder Nitratlösungen erhalten worden waren. Ich werde sie daher nach diesen Gruppen getrennt besprechen.

Da zwar keines der Präparate reines *Ur X* darstellt, jedoch unzweifelhaft Abklingung stattfindet, ergibt sich, dass der Anteil an *Ur X* die Gleichgewichtsmenge übersteigen muss. Um nun diese überschüssigen Mengen an *Ur X* vergleichen zu können, habe ich folgendes Aushilfsmittel gewählt. Es bezeichne i_0 die anfängliche Stärke des gesamten Zerstreuungsstromes in Volt/Min., ferner i_x den Stromanteil, der

[1]) Phys. Zeitschr. 6, 561.

von dem „überschüssigen" *Ur X* herrührt, und den man unter Annahme der Halbierungskonstante von 22^d berechnen kann. Die Grösse $\frac{100\, i_x}{i_0}$ gibt dann an, wieviel Prozent der Gesamtstrahlung von dem überschüssigen *Ur X* herrührt. Letzterer ist nun allerdings dem Gehalte an *Ur X* „nicht proportional", gibt aber doch ein Mittel an die Hand, die einzelnen Präparate auf ihren Gehalt an *Ur X* wenigstens annähernd zu vergleichen.

I. Oxalatpräparate: Aus Uranyloxalat wurden im ganzen elf Präparate gewonnen, die in der nachstehenden Tabelle einzeln charakterisiert sind. Bei einer mittlern Spannung von über 0·37 Volt waren die Niederschläge schwarz und von russähnlichem Aussehen; unter dem Mikroskop waren keinerlei besondere Details wahrnehmbar.

Die Präparate, welche bei einer niedrigeren Spannung (0·15—0·05 V.) gewonnen wurden, zeigten ockergelbe Färbung und wiesen ebenfalls keine Details auf.

Der maximale Gehalt an überschüssiger *Ur X*-Strahlung betrug 14·1%, der minimale 7·1% der Gesamtstrahlung.

II. Acetatpräparate: Aus Uranylcetat wurden acht Präparate hergestellt. Bei Spannungen bis zu 0·17 Volt waren die frischen Niederschläge dunkelbraun, veränderten jedoch in drei bis vier Tagen ihre Farbe in das charakteristische Gelbgrün der Uransalze. Unter dem Mikroskop waren baumartige Kristallkomplexe zu sehen.

Bei niedrigern Spannungen waren die Niederschläge goldgelb, blieben unverändert und wiesen keinerlei Details auf. Der bei 0·05 Volt gewonnene Niederschlag hatte ein fleischfarbenes Aussehen, was aber wohl darauf zurückzuführen ist, dass das Kupfer der Elektrode durch die dünne Niederschlagsschicht hindurchschimmerte.

Der Prozentsatz an überschüssiger *Ur X*-Strahlung schwankte zwischen 4·3 und 45·0%.

III. Nitratpräparate. Aus Uranylnitrat wurden nur vier Präparate hergestellt, und zwar bei mittlern Spannungen von 0·35, 0·28 0·12 und 0·05 Volt. Die Färbung der Niederschläge war schwarzbraun; das bei der Spannung von 0·35 Volt erhaltene Präparat infolge eingeschlossener Gasblasen von schlackenartiger Struktur. Die Aktivität stieg in den ersten Tagen rasch an, um dann ziemlich konstant zu bleiben, so dass es auf jeden Fall ausgeschlossen erscheint, dass *Ur X* über die Gleichgewichtsmenge ausgeschieden wurde. Das Ansteigen der Aktivität in den ersten Tagen dürfte vermutlich auf Verlagerungen in der aktiven Schicht infolge des Trocknens zurückzuführen sein. Ich

habe daher auch die Nitratpräparate in die folgenden Tabellen nicht aufgenommen.

Tabelle 1.

Oxalatpräparate.

Bezeichn. d. Präparats	Dauer der Elektrolyse	Zersetz.-spannung	Dauer der Beobacht.	i_o	i_x	$\frac{100 i_x}{i_o}$
O. 1	5 St.	1·32 Volt	78 *d*	10·48	0·74	7·1 %
O. 2	1 „ 30 Min.	1·29 „	88 „	8·84	0·70	7·9 „
O. 3	4 „ 10 „	1·12 „	66 „	8·89	0·64	7·2 „
O. 4	1 „ 50 „	1·00 „	80 „	1·79	0·22	12·3 „
O. 5	2 „	0·90 „	87 „	2·40	0·30	12·5 „
O. 6	12 „	0·70 „	76 „	11·45	1·47	12·8 „
O. 7	18 „ 15 „	0·46 „	66 „	5·46	0·65	11·9 „
O. 8[1]	14 „ 30 „	0·45 „	88 „	14·37	2·02	14·1 „
O. 9	21 „ 20 „	0·37 „	68 „	15·00	1·75	11·7 „
O. 10	24 „	0·15 „	66 „	4·15	0·48	11·5 „
O. 11	170 „ 30 „	0·05 „	50 „	8·33	0·68	8·2 „

Bemerkungen zu Tabelle 1. Der Wert von i_x wurde aus i_o und der durch direkte Beobachtung oder Interpolation ermittelten Stromstärke am 66. Tage berechnet, und zwar aus den Gleichungen $i_o = i' + i_x$ und $i_{66} = i' + \frac{i_x}{8}$, wobei i' den von der Gleichgewichtsmenge herrührenden Strom bedeutet. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, betrug der Gehalt an überschüssiger *Ur X*-Strahlung für die bei 1·00 bis 0·15 Volt gewonnenen Präparate rund 12%, für die bei höherer oder niedrigerer Spannung erhaltenen 7 bis 8%. Die natürliche Zerstreuung betrug 0·20 bis 0·30 Volt/Min. und wurde stets in Abrechnung gebracht.

Tabelle 2.

Acetatpräparate.

Bezeichn. d. Präparats	Dauer der Elektrolyse	Zersetz.-spannung	Dauer der Beobacht.	i_o	i_x	$\frac{100 i_x}{i_o}$
A. 1	2 St. 40 Min.	0·73 Volt	66 *d*	22·36	0·96	4·3 %
A. 2	19 „ 45 „	0·58 „	80 „	16·60	2·51	15·1 „
A. 3	2 „ 15 „	0·46 „	66 „	23·72	1·20	5·1 „
A. 4	25 „ 40 „	0·41 „	73 „	21·30	2·05	9·6 „
A. 5	24 „ 30 „	0·17 „	66 „	18·91	1·83	9·7 „
A. 6	71 „	0·13 „	76 „	13·41	1·54	11·5 „
A. 7	92 „	0·10 „	65 „	13·66	0·73	5·4 „
A. 8	170 „ 30 „	0·05 „	56 „	1·58	0·71	45·0 „

Bemerkungen zu Tabelle 2. Es dürfte sehr auffällig erscheinen, dass der Quotient $\frac{100 i_x}{i_o}$ bei den Präparaten Nr. 1, 3 und 7 be-

[1] Bei *O.* 8 wurden ausnahmsweise *Zn*-Elektroden verwendet.

deutend kleiner ist als bei den übrigen, besonders bei dem Präparat *A.* 3, welches fast bei derselben Spannung gewonnen wurde, wie *A.* 4. Meines Erachtens dürfte, wenigstens bei den beiden erstern Präparaten, die Ursache hierfür darin zu suchen sein, dass das ausgeschiedene Uran wieder teilweise in die Lösung übergeht, so dass bei längerer Dauer der Elektrolyse der prozentuale Gehalt an *Ur X* im Niederschlage ansteigt. Dieser Gedanke liegt deshalb nahe, weil die Dauer der Elektrolyse bei *A.* 1 und *A.* 3 nicht viel mehr als 2 Stunden, in den übrigen Fällen jedoch mehr als 19 Stunden betrug.

Im folgenden sind die Abklingungskurven für die Präparate *O.* 6, *O.* 9, *A.* 2, 6 und 8 dargestellt. Bei dem Präparate, welches die stärkste Abklingung zeigt, nämlich *A.* 8, ist log *i* auf zwei Dezimalen, bei den übrigen jedoch auf drei Dezimalen genau konstruiert, um den Verlauf der Kurven deutlicher zu illustrieren. Bei *A.* 8 entspricht 1 mm einer Einheit der zweiten Dezimale, bei den übrigen jedoch zwei Einheiten der dritten Dezimale.

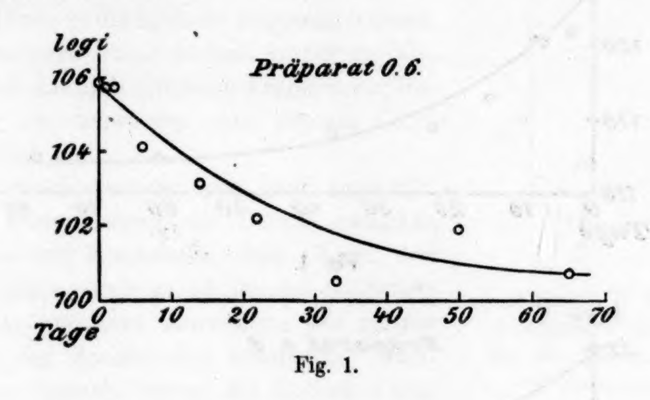


Fig. 1.

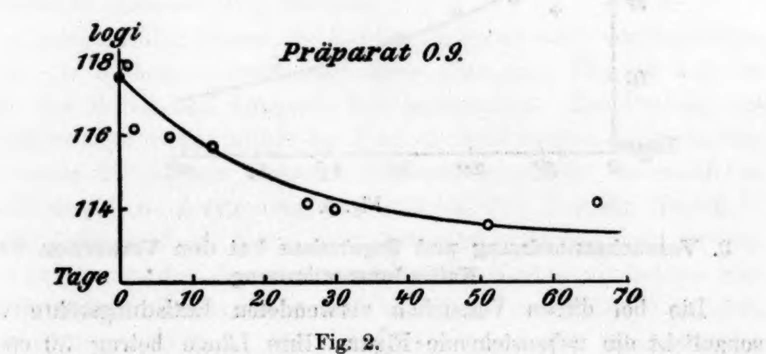


Fig. 2.

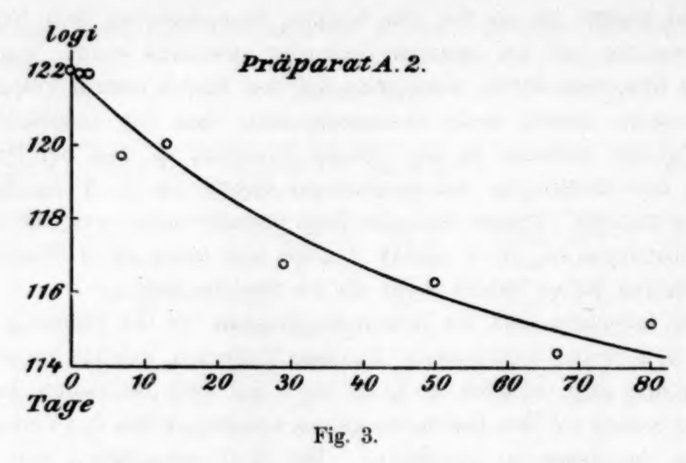


Fig. 3.

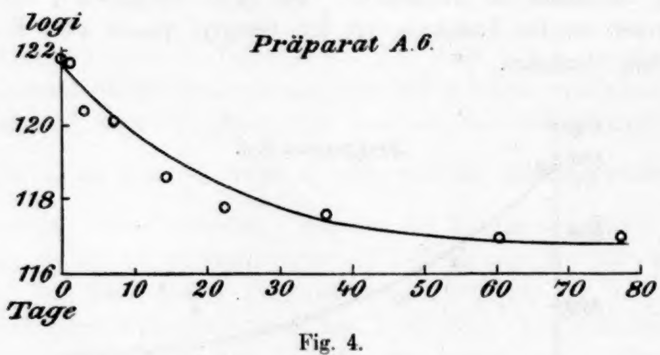


Fig. 4.

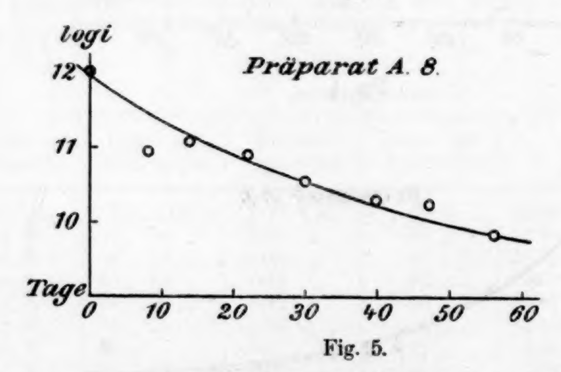


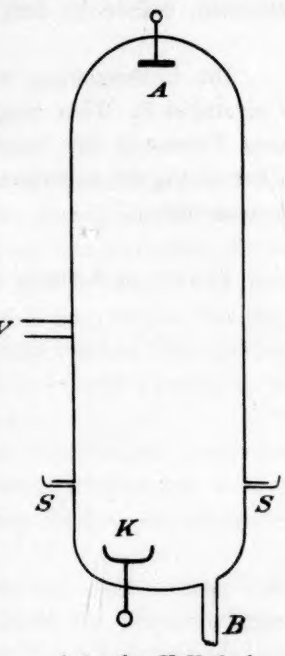
Fig. 5.

3. Versuchsanordnung und Ergebnisse bei den Versuchen über Kathodenzerstäubung.

Die bei diesen Versuchen verwendeten Entladungsröhre veranschaulicht die nebenstehende Figur. Ihre Länge betrug 30 cm, ihr Durchmesser 8 cm. Sie bestand aus zwei Teilen, die bei den Schliffen

S aneinandergepasst waren. Die Schliffe wurden mit Hahnfett gedichtet und der aufgebogene Rand mit Quecksilber gefüllt. Die Ansatzstelle des Vakuumschlauches wurde sorgfältig mit Heftpflaster gedichtet.

Das zur Zerstäubung dienende Material wurde in die becherartig ausgehöhlte Kathode gelegt und ihm gegenüber ein Kupferscheibchen von ca. 1 qcm Fläche angebracht, dessen Entfernung von der Kathode reguliert werden konnte. Es wurde nämlich an dem umgebogenen Ende eines Kupferdrahtes befestigt, der durch das 1 m lange Rohr B in das Innere der Röhre geführt wurde. Das Rohr B tauchte seinerseits in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäss.



A Anode, *K* Kathode, *S* Schliffe, *V* Ansatzstelle für den Vakuumschlauch, *B* Barometerrohr.

Fig. 6.

Als Zerstäubungskörper diente gut geglühtes, gepresstes schwarzes Uranoxyd, von welchem Stücke von ca. 1 qcm Fläche und 2 mm Dicke in die Kathode eingesetzt wurden. Das Uranoxyd wurde deshalb vorher geglüht, weil das käuflich erhaltene Präparat ein Gemenge aus schwarzem und grünem Oxyd darstellte.

Versuche wurden nur zwei angestellt. Beim ersten betrug die Distanz zwischen Kathode und Kupferscheibchen 10 mm, und das Präparat wurde ca. 30 Stunden bei hohem Vakuum (intensive Fluoreszenz der ganzen Röhre) der Zerstäubung ausgesetzt. Beim zweiten Versuch betrug die Distanz 3 mm, die Zerstäubungsdauer $10^1/_2$ Stunden.

In beiden Fällen wiesen die Kupferscheibchen nach der Exposition auf der der Kathode zugewendeten Seite eisengraue Färbung auf, die Ränder der Scheibchen hingegen Interferenzfarben. Die Prüfung der Aktivität erfolgte wieder mittels des Kurz-Schmidtschen Elektrometers, doch wurde diesmal ein kleinerer Zerstreuungszylinder verwendet, so dass die natürliche Zerstreuung nur 0·06 bis 0·08 Volt/Min. betrug.

Die Anfangsaktivität betrug beim ersten Präparate 0·41, beim zweiten 0·14 Volt/Min., so dass demnach zweifellos Zerstäubung eingetreten war. Eine fortlaufende Beobachtung fand nur beim ersten Präparate statt, und zwar durch 43 Tage. Die Aktivität bewegte sich stets zwischen 0·41 und 0·43 Volt/Min., so dass sie wohl als konstant anzusehen ist.

Es findet mithin zwar tatsächlich Zerstäubung statt, doch sind *Ur* und *Ur X* in der Gleichgewichtsmenge vertreten.

Durch diese Versuche halte ich die Frage, ob es auf einem der beiden angewendeten Wege möglich ist, reines *Ur X* zu erhalten, für endgültig entschieden, da dieselben wohl keinerlei Modifikationen mehr zulassen, welche zu dem gewünschten Ergebnisse führen könnten.

Die Untersuchung wurde im II. physikalischen Institute der K. K. Universität in Wien ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorstande des Instituts, Herrn Professor Franz Exner für die Überlassung der experimentellen Hilfsmittel meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Pilsen, im November 1909.

Einige Bemerkungen über die Brownsche Bewegung.

Von

The Svedberg.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 17. 12. 09.)

Im Septemberheft der Ann. Chim. Phys. veröffentlicht. J. Perrin eine längere Abhandlung über die Brownsche Bewegung, in welcher er auch meine diesbezüglichen Arbeiten[1]) einer summarischen Kritik unterwirft. Durch den Umstand, dass ein so gewissenhafter und tiefsinniger Forscher wie Perrin sich zu seinen Behauptungen hat verleiten lassen, bin ich darauf aufmerksam gemacht worden, dass gewisse Überlegungen in meinen Arbeiten über die Brownsche Bewegung zu Missverständnissen Veranlassung geben können.

Um weitern derartigen Missverständnissen vorzubeugen, werde ich hier einige Bemerkungen über die Versuchsbedingungen bei meinen Untersuchungen im Verein mit einer erklärenden Analyse der studierten Erscheinung mitteilen.

Untersucht wurden kolloide Platinlösungen mit einer mittlern Teilchengrösse von 40—50 $\mu\mu$. Die Tiefe des seitlich ins Präparat eingeworfenen Lichtbündels betrug einige μ. Die Breite des Lichtbündels (also auch die Breite des Gesichtsfeldes) war im Maximum 40 μ, im allgemeinen nur etwa 30—35 μ. Die kolloide Lösung wurde mittels einer in der erwähnten Abhandlung näher beschriebenen Anordnung in annähernd konstante Translationsbewegung versetzt, die in der Horizontalebene senkrecht zur Achse des einfallenden Lichtes erfolgte. Diese Translationsgeschwindigkeit (bei verschiedenen Versuchen verschieden gross) war von der Grössenordnung 200 μ pro Sek., d. h. das Gesichtsfeld wurde von einem Kolloidteilchen in 3 bis 4 zwanzigstel Sekunde zurückgelegt. Diesen Umständen: die sehr kleine Tiefe des Gesichtsfeldes und die relativ kleine Breite desselben im Verein mit der relativ grossen Translationsgeschwindigkeit verursacht, dass ein und dasselbe Teilchen nur während einer sehr sehr kurzen Zeit beobachtet werden konnte.

Während dieser Zeit erfährt das Teilchen eine gewisse Lagen-

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **12**, 853, 909 (1906); Nova acta reg. sc. Upsaliensis [4] **2**, Nr. 1 (1907); Ion **1**, 373 (1909).

veränderung. Die kinetische Theorie zeigt nun, dass diese Lagenveränderungen nicht der Zeit τ, sondern der Quadratwurzel aus τ proportional sind. Den Zeiten 32, 16, 8, 4, 2 entsprechen also die Verschiebungen 5·7, 4·0, 2·8, 2·0, 1·4, d. h. die Grösse der Verschiebungen verkleinert sich langsamer als die der Zeiten. Ferner ist zu bemerken, dass zwar die reelle Bahn des Teilchens ausserordentlich kompliziert ist, dass aber infolge der relativ grossen Reaktionszeit unserer Gesichtsempfindungen (0·04 Sek.) und der Begrenzung in der Wahrnehmung, welche durch die verwendete Vergrösserung bedingt ist, wir nicht alle Einzelheiten der Bewegung wahrnehmen können. Beobachtet man in der ruhenden Flüssigkeit ein Kolloidteilchen während einer sehr kurzen Zeit, so bekommt man deshalb im allgemeinen den Eindruck, als führe es einige hin und her gehende Bewegungen um eine sich nicht sehr viel verändernde Mittellage aus. Wird die Flüssigkeit ausserdem in Translationsbewegung versetzt, so sehen wir (wegen der Dauerhaftigkeit der Lichteindrücke auf die Netzhaut) eine wellenförmige Lichtlinie.

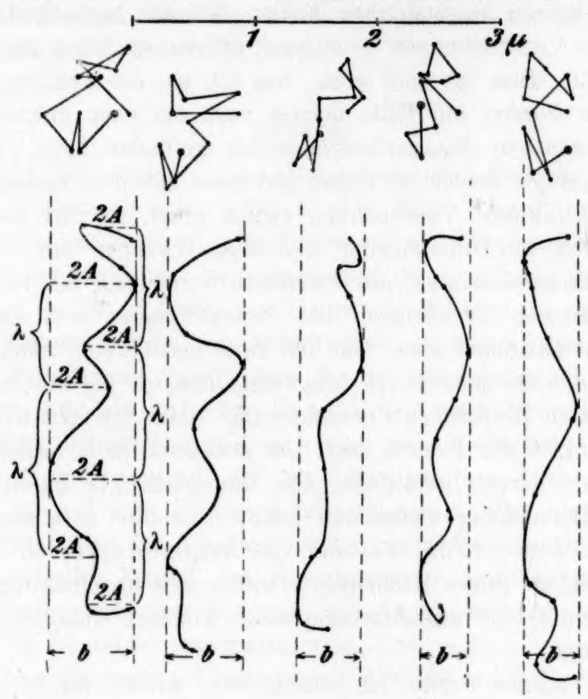
Um zu zeigen, dass auch für Beobachtungszeiten, die bedeutend grösser als die von mir verwendeten sind, aus der Brownschen Bewegung durch Zufügung einer Translationsgeschwindigkeit wellenförmige Linien entstehen können, habe ich aus einer 1908 — also zwei Jahre nach dem Erscheinen meiner diesbezüglichen Arbeiten — publizierten Abhandlung über die Brownsche Bewegung von V. Henri[1]) die fünf ersten Bilder seiner ersten Figur, welche nach kinematographischen Aufnahmen der Bewegungen von Kautschukteilchen (Diam. = 2000 $\mu\mu$) gezeichnet sind, unter Zufügung einer konstanten Translationsgeschwindigkeit umgezeichnet. Die nachstehende Figur zeigt die so erhaltenen Kurven nebst den entsprechenden Henrischen Zeichnungen. Die zwischen jeder Pointierung der Lage des Teilchens verflossene Zeit ist $^1/_{20}$ Sek., und jede Kurve entspricht der Zeit $^1/_2$ Sek.

Wird das Gesichtsfeld von einer sehr grossen Zahl derartiger Linien durchströmt, so ist es ganz einleuchtend, dass man daraus den Eindruck einer bestimmten mittlern „Amplitude“ und „Wellenlänge“ bekommt, weil eben (für eine gewisse kolloide Lösung bei konstanter Temperatur) die mittlere Projektion der einer gewissen Zeit entsprechenden Verschiebung auf der X-Achse konstant ist[2]). Denkt man sich die Zeichnung in einem gewissen Verhältnis verkleinert oder vergrössert, so hat man ein Bild der Erscheinung für eine andere Teilchengrösse oder eine

[1]) Compt. rend. **147**, 63 (1908).

[2]) Die X-Achse entspricht hier der in der Horizontalebene senkrecht zur Richtung der Translationsgeschwindigkeit verlaufenden Geraden.

andere Viskosität des Dispersionsmittels. Gern gestehe ich aber, dass die Ausdrücke „Amplitude", „Wellenlänge" und „Schwingungszeit" vielleicht nicht ganz glücklich gewählt sind und zu Missverständnissen Veranlassung geben können, und dass die einzelnen Lichtlinien, welche die Bewegungen der Teilchen wiedergeben, nicht so regelmässig sind,



wie das durch Idealisierung entstandene Durchschnittsbild. Aber — und dies ist besonders wichtig — es ist eben die „Amplitude" dieses Durchschnittsbildes, welche die mittlere Projektion der Verschiebung des Teilchens auf die X-Achse am besten repräsentiert, d. h. die Grösse $+\sqrt{\Delta_x^2}$ der Einsteinschen Formel entspricht.

Aus der Betrachtung der Figur ergibt sich aber eine andere interessante Folgerung, welche die Fehlerquellen der Methode betrifft. Die Quantität $2A$ wurde bei meinen Versuchen durch Schätzung der „Breite" der Kurven bestimmt (b in der Figur) und die Zeit τ durch Schätzung des mittlern Abstandes der „Wellengipfel" (λ in der Figur). Diese beiden Quantitäten sind nämlich am leichtesten zu beobachten. Ein Blick auf die Figur zeigt, dass dabei $2A$ im Mittel viel zu gross geschätzt wird. Infolge des Übersehens der kleinern Knicke der Kurve

wird wohl im allgemeinen auch λ und folglich auch τ etwas zu gross ausfallen. Berechnet man aber aus diesen Werten von τ mit Hilfe der Einsteinschen Formel die Werte von A, so macht sich dieser Fehler in τ infolge der Relation $A = c\sqrt{\tau}$ [1]) nur sehr wenig in A geltend. Das heisst: die oben dargelegten Verhältnisse verursachen einen einseitigen methodischen Fehler, der die beobachteten Projektionen der Verschiebungen bedeutend grösser ausfallen lässt, als die berechneten. Dies ist aber eben, was ich bei der Prüfung der Einsteinschen Formel mit Hilfe meines nach der oben diskutierten Methode gewonnenen Beobachtungsmaterials gefunden habe. Da jedoch dieser einseitige Fehler in einem gewissen ziemlich konstanten Verhältnis zur mittlern Verschiebung stehen muss, so folgt daraus, dass für die von mir untersuchten kolloiden Lösungen mit verschieden viskösem Dispersionsmittel das Verhältnis zwischen den beobachteten und berechneten Projektionen der Verschiebungen sich als ziemlich konstant herausstellen muss, was ich auch konstatieren konnte[2]).

Zum Schluss möchte ich bemerken, dass ich bei der Ausführung meiner ersten Experimentaluntersuchung über die Brownsche Bewegung[3]) nicht wie Perrin sagt: „en possession de la formule d'Einstein" war, deren Bestätigung also unmöglich „la question posée" meiner Untersuchung ausmachen konnte, sondern dass dieselbe nur den Zweck hatte, Licht über die von Zsigmondy (1903) entdeckte und hinsichtlich seines Mechanismus bishor sehr unvollständig studierte Eigenbewegung der ultramikroskopischen Teilchen kolloider Lösungen zu verbreiten.

Etwas später wurde ich durch eine Arbeit von Cotton und Mouton[4]) darauf aufmerksam gemacht, dass für die Brownsche Bewegung eine matematische Theorie existierte, eine Tatsache mit der ich früher nicht bekannt war. In einer spätern Publikation[5]) schrieb ich über diese Sache: „Bei der Ausführung der fraglichen Experimentaluntersuchungen hatte ich von den Arbeiten Einsteins (und v. Smoluchowskis) noch keine Kenntnis, so dass meine Messungen auch nicht „psychologisch" von den erwähnten theoretischen Unter-

[1]) Dies ist Einsteins Formel, wenn Viskosität und Radius der Teilchen konstant sind.

[2]) Über einen andern Umstand, von dem dieses Verhältnis abhängig ist, werde ich später (nach dem Abschluss einiger neuen diesbez. Experimentaluntersuchungen) an anderer Stelle berichten.

[3]) Zeitschr. f. Elektroch. **12**, 853—860 (1906).

[4]) Les ultramicroscopes et les objects ultramicroscopiques, Paris 1906.

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 457 (1907).

suchungen beeinflusst sein können". Jetzt führte ich aber einen Vergleich zwischen den von Einstein auf theoretischem Wege und von mir auf experimentellem Wege gefundenen Werten aus, indem ich meine Aufmerksamkeit darauf richtete, dass die von Einstein und von mir definierten Quantitäten einander möglichst gut entsprechen sollten. Das Resultat dieser Untersuchung publizierte ich im Dezemberheft der Zeitschr. f. Elektroch. 1906.

Anhang.

Seite 73 der zitierten Abhandlung behandelt Perrin die Frage, ob meine Untersuchungen wirklich eine Stütze der Einsteinschen Formel bilden, und schliesst seine Erörterung mit folgender Behauptung: „La conclusion évidente des experiences de Svedberg serait donc, à l'encontre de ce qu'il dit, que la formule d'Einstein est sûrement fausse". Erstens möchte ich hervorheben, dass ich offen und ausdrücklich zugestanden habe[1]), dass die experimentellen und theoretischen Werte nur bis auf eine Konstante übereinstimmen. Dies ist umso weniger befremdend, als auch eine andere von Smoluchowski gefundene Formel existiert, die mit derjenigen von Einstein gleichfalls nur bis auf eine Konstante übereinstimmt. Der wahrscheinlichste Mittelwerte der Konstante ist für meine Untersuchungen, wenn die Einsteinsche Formel den Berechnungen zugrunde gelegt wird, $C = 4{\cdot}6$, oder wenn auf den von Perrin eingeführten verbesserten Wert von N Rücksicht genommen wird. $C = 6{\cdot}1$[2]).

Was nun die weitern Überlegungen Perrins auf S. 73 der zitierten Abhandlung betrifft, so möchte ich nur auf folgende Punkte kurz hinhinweisen. Perrin sucht die Wertlosigkeit meiner Untersuchungen dadurch zu demonstrieren, dass er die Teilchenzahl pro Volumeneinheit aus der von mir beobachteten mittlern Lagenänderungen der Teilchen während einer gewissen Zeit mit Hilfe der Einsteinschen Formel berechnet und mit der von mir auf ultramikroskopischem Wege gefundenen Teilchenzahl vergleicht. Erstere findet er 125000 mal grösser als den experimentellen Wert. Diese Perrinsche Zahl 125000 bedeutet aber ganz dasselbe wie meine Konstante C (siehe oben) mit der Teilchenzahl n, statt „Amplitude" A als Mass. Die Quantitäten n und

---

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **12**, 910 (1906). — Nova acta reg. soc. sc. Upsaliensis [4] **2**, Nr. 1, 158—160 (1907). — Ion **1**, 399—400 (1909).

[2]) Perrin schreibt ohne Berechtigung, dass $c > 7$ ist (vgl. S. 159 der zitierten Monographie von mir).

A sind aber, weil $A = c_1 \frac{1}{\sqrt{P}}$ ($P =$ Radius der Teilchen) und $P = c_2 \frac{1}{\sqrt[3]{n}}$, durch die Relation $n = c A^6$ verknüpft. Eine Schätzung von A, welche z. B. zwischen 1 und $2\,\mu$ variierte, was sehr wohl vorkommen kann (siehe Tabelle XLVI der zitierten Monographie), d. h. ein Versuchsfehler von 100% in A verursachte also in n einen Fehler von 1000000000000%. Die Sache kommt also darauf hinaus, dass A nicht so genau bestimmt werden kann, um mit Hilfe der Einsteinschen Formel daraus die Teilchenzahl zu berechnen (was auch sonst niemand behauptet hat), weil ja schon ein unbedeutender Versuchsfehler in A mit enormem Einfluss in n auftreten würde.

Upsala, Chemisches Universitätslaboratorium,
Dezember 1909.

Studien über die Theorie der übereinstimmenden Zustände.

Von

D. A. Goldhammer.

(Eingegangen am 18. 10. 09.)

I. Die Formel $\varrho_1 - \varrho_2 = m\varrho_k\left(1-\frac{T}{T_k}\right)^{1/3}$.

Nach der Theorie von van der Waals[1]) soll bekanntlich in unmittelbarer Nähe des kritischen Zustandes:

$$v_1 - v_2 = mv_k\sqrt{1-\frac{T}{T_k}}$$

sein, worin v_1, v_2 die orthobarischen Volumina eines Körpers bei der absoluten Temperatur T bedeuten, und v_k, T_k die kritischen Werte von Volumen und Temperatur. Dabei stellt m eine für alle Körper gleiche „universale" Konstante dar.

Die grosse Schwierigkeit, die Dichten in der Nähe des kritischen Zustandes zu bestimmen, hat die van der Waalssche Beziehung bisher ungeprüft gelassen; was aber etwas niedrigere Temperaturen anbetrifft, so hat Verschaffelt[2]) an Zahlen von Cailletet und Mathias für Kohlensäure gezeigt, dass hier nicht sowohl die Formel von van der Waals, sondern die Beziehung:

$$\varrho_1 - \varrho_2 = m\varrho_k\left(1-\frac{T}{T_k}\right)^{0.367}$$

gilt, worin ϱ_1, ϱ_2, ϱ_k die entsprechenden Dichten bedeuten.

Das Problem lag nun auf der Hand, zu untersuchen, ob nicht die vereinfachte Formel:

$$\varrho_1 - \varrho_2 = m\varrho_k\left(1-\frac{T}{T_k}\right)^{1/3} \tag{1}$$

die Beobachtungen darstellen kann.

Ich beginne zunächst mit demjenigen Material, welches Young[3]) publiziert hat; dasselbe bezieht sich auf zwölf Substanzen zwischen den Grenzen der reduzierten Temperatur:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, **695** (1894).

[2]) Commun. of Leiden Nr. 28, 1896.

[3]) Phil. Mag. **33**, **153** (1892).

$$\tau = \frac{T}{T_k} = 0{\cdot}4865 \quad \text{und} \quad \tau = 0{\cdot}9918.$$

Für niedrigere Temperaturen sind bei Young oft die Dampfdichten (ϱ_2) unbestimmt geblieben; womöglich habe ich in diesen Fällen ϱ_2 theoretisch nach dem Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac berechnet. Ein kleiner, dadurch eingeführter Fehler in $\varrho_1 - \varrho_2$ ist hier ohne grosse Bedeutung. Die kritische Dichte und Temperatur sind aus den neuesten Angaben Youngs[1]) entnommen.

In den Tabellen 1 und 2 sind die Resultate der Berechnungen und die nötigen Zahlenangaben zusammengestellt; dabei bedeutet t_k die kritische Temperatur in Celsiusgraden.

Tabelle 1.

Nr.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Substanz	Fluorbenzol	Chlorbenzol	Brombenzol	Jodbenzol	Benzol	Chlorkohlenst.	Chlorzinn	Äther	Methylalkohol	Äthylalkohol	Propylalkohol	Essigsäure
Formel	C_6H_5F	C_6H_5Cl	C_6H_5Br	C_6H_5J	C_6H_6	CCl_4	$SnCl_4$	$C_4H_{10}O$	CH_4O	C_2H_6O	C_3H_8O	$C_2H_4O_2$
ϱ_k	0·3541	0·3654	0·4853	0·5814	0·3045	0·5576	0·7419	0·2622	0·2722	0·2755	0·2734	0·3506
k	286·55	360·0	397·0	448·0	288·5	283·15	318·7	194·4	240·0	243·1	263·7	321·6

Tabelle 2.

$m =$

τ / Nr.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
0·4865	3·693	3·727	3·732	3·742	3·690	—	3·769	—	—	—	—	3·750
0·5171	3·695	3·730	3·735	3·745	3·689	3·666	3·766	—	—	—	3·804	3·760
0·5431	3·699	3·735	3·741	3·748	3·691	3·668	3·766	—	—	3·770	3·823	3·767
0·5723	3·706	3·742	3·749	3·754	3·694	3·673	3·768	—	3·886	3·793	3·846	3·775
0·6054	3·717	3·750	3·757	3·763	3·709	3·680	3·775	3·763	3·888	3·822	3·872	3·780
0·6400	3·730	3·767	3·769	3·774	3·713	3·690	3·781	3·773	3·921	3·857	3·908	3·801
0·6566	3·736	3·769	3·776	3·779	3·719	3·693	3·782	3·778	3·937	3·874	3·925	3·808
0·6828	3·747	3·781	3·787	3·790	3·728	3·701	3·794	3·789	3·966	3·904	3·954	3·820
0·7028	3·753	3·792	3·797	3·800	3·736	3·707	3·800	3·799	3·990	3·929	3·977	3·832
0·7335	3·766	3·805	3 809	3·811	3·746	3·748	3·809	3·816	4·028	3·967	4·012	3·852
0·7573	3·776	3·816	3·822	3·818	3·754	3·720	3·820	3·830	4·049	3·997	4·039	3·870
0·7771	3·785	3·823	3·829	—	3·766	3·740	3·830	3·840	4·087	4·021	4·060	3·886
0·7939	3·794	3·834	3·836	—	3·775	3·748	3·836	3·847	4·112	4·042	4·075	3·900
0·8093	3·802	3·838	3·840	—	3·781	3·754	3·842	3·850	4·138	4·060	4·089	3·912
0·8230	3·806	3·843	3·838	—	3·789	3·760	3·845	3·859	4·157	4·075	4·104	3·922
0·8465	3·817	3·848	—	—	3·800	3·765	3·848	3·849	4·194	4·106	4·120	3·938
0·8666	3·826	3·847	—	—	3·810	3·768	3·850	3·847	4·266	4·133	4·127	3·948

[1]) Phil. Mag. **50**, 291 (1900).

τ | Nr.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
0·8932	3·829	—	—	—	3·816	3·774	3·850	3·873	4·269	4·171	4·150	3·959
0·9290	3·852	—	—	—	3·814	3·777	3·839	3·868	4·329	4·206	4·168	3·977
0·9581	3·844	—	—	—	3·793	3·758	—	3·846	4·376	4·192	4·154	3·986
0·9731	3·829	—	—	—	3·732	3·810	—	3·810	4·380	4·214	4·151	3·953
0·9830	3·820	—	—	—	3·793	3·814	—	3·809	4·416	4·217	4·190	3·933
0·9918	3·906	—	—	—	—	3·889	—	3·817	4·522	4·224	4·356	4·003

Abgesehen von gewissen Unregelmässigkeiten, die bei den höhern Temperaturen offenbar durch die Ungenauigkeiten in den Zahlen ϱ_1, ϱ_2 bedingt sind, zeigt jede Vertikalreihe der Tabelle 2 eine deutliche Zunahme von m mit der Temperatur, die aber im allgemeinen nur wenige Prozente beträgt: eine Ausnahme bemerken wir bei den Alkoholen, wo ein Anwuchs von m über 15% tragen kann. Im grossen und ganzen kann man aber sagen, dass m sich nur wenig mit t ändert und für alle zwölf gewählten Körper nahezu denselben Wert besitzt.

Es ist sehr interessant, unsere Formel (1) mit der bekannten Formel von Cailletet und Mathias:

$$\varrho_1 + \varrho_2 - 2\varrho_k = n\varrho_k\left(1 - \frac{T}{T_k}\right) \tag{2}$$

zu vergleichen. In der Tabelle 3 sind die Zahlen für n für dieselben zwölf Körper angeführt.

Tabelle 3.

$n =$

τ | Nr.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
0·4865	1·866	1·918	1·927	1·942	1·861	—	1·984	—	—	—	—	1·954
0·5171	1·864	1·921	1·931	1·945	1·856	1·819	1·980	—	—	—	2·039	1·968
0·5431	1·864	1·925	1·935	1·947	1·851	1·815	1·976	—	—	1·979	2·067	1·931
0·5723	1·871	1·928	1·940	1·949	1·846	1·811	1·974	—	2·121	2·007	2·101	1·938
0·6054	1·866	1·931	1·942	1·952	1·841	1·806	1·973	1·950	2·164	2·042	2·134	1·944
0·6400	1·867	1·940	1·943	1·953	1·840	1·801	1·968	1·947	2·209	2·080	2·181	1·948
0·6566	1·867	1·934	1·949	1·956	1·840	1·796	1·968	1·947	2·230	2·098	2·202	1·946
0·6828	1·866	1·939	1·953	1·959	1·837	1·791	1·964	1·948	2·266	2·127	2·237	1·946
0·7028	1·868	1·952	1·956	1·959	1·833	1·793	1·960	1·953	2·296	2·152	2·266	1·949
0·7335	1·854	1·945	1·957	1·964	1·822	1·774	1·954	1·965	2·343	2·191	2·307	2·001
0·7573	1·849	1·947	1·963	1·961	1·816	1·773	1·962	1·973	2·381	2·217	2·341	2·010
0·7771	1·845	1·950	1·963	—	1·816	1·776	1·962	1·974	2·417	2·236	2·368	2·020
0·7939	1·850	1·952	1·964	—	1·816	1·781	1·963	1·985	2·456	2·252	2·388	2·030
0·8093	1·849	1·948	1·959	—	1·812	1·781	1·965	1·978	2·496	2·263	2·407	2·039
0·8230	1·844	1·952	1·945	—	1·813	1·784	1·959	1·966	2·522	2·269	2·430	2·047
0·8465	1·842	1·957	—	—	1·814	1·774	1·944	1·944	2·581	2·292	2·442	2·058
0·8666	1·842	1·959	—	—	1·811	1·765	1·934	1·966	2·630	2·317	2·446	2·058
0·8932	1·835	—	—	—	1·803	1·760	1·934	1·990	2·708	2·372	2·503	2·050
0·9290	1·866	—	—	—	1·806	1·742	1·920	2·036	2·816	2·474	2·643	2·045
0·9581	1·804	—	—	—	1·780	1·694	—	2·035	2·981	2·477	3·062	2·098
0·9731	1·773	—	—	—	1·784	1·698	—	1·886	3·079	2·429	3·330	1·992
0·9830	1·895	—	—	—	1·803	1·792	—	1·673	2·906	2·376	3·589	1·880
0·9918	2·040	—	—	—	—	2.093	—	2·009	1·115	2·358	3·275	2·636

II. Die Formel $\dfrac{(\varrho_1 - \varrho_2)^3}{\varrho_1 + \varrho_2 - 2\varrho_k} = 27\,\varrho_k^2$.

Ein Blick auf die Tabellen 2 und 3 zeigt zunächst folgendes: überhaupt sind die Schwankungen in den Werten für n für jeden Körper merklich kleiner, als es für m der Fall ist, bei den Alkoholen aber tritt gerade das Entgegengesetzte zutage, indem die Änderung von n mit t viel grösser ist, als die von m mit t. Offenbar hängt damit zusammen, dass die Abhängigkeit von n von der Substanz bei einer gegebenen Temperatur (horizontale Reihen) viel stärker (etwa dreimal(!)) ausgeprägt ist, als für m. So schwankt z. B. für $\tau = 0{\cdot}64$ n in den Grenzen 1·801 und 2·209, was 22·7 % ausmacht, während m sich nur von 3·690 bis 3·921, d. h. nur um 6·3 % ändert.

Wir ziehen daraus den folgenden Schluss: wird T aus den Gleichungen (1) und (2) eliminiert, so kommen wir zu der Beziehung:

$$\frac{(\varrho_1 - \varrho_2)^3}{\varrho_1 + \varrho_2 - 2\varrho_k} = p\,\varrho_k^2, \quad p = \frac{m^3}{n} \tag{3}$$

Tabelle 4.

$p =$

τ / Nr.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
0·4865	26·98	26·99	26·99	26·98	27·00	—	26·99	—	—	—	—	26·99
0·5171	27·06	27·00	27·00	26·99	27·06	27·09	26·98	—	—	—	27·00	27·00
0·5431	27·05	27·06	27·05	27·04	27·15	27·20	27·02	—	—	27·08	27·02	27·04
0·5723	27·21	27·17	27·16	27·12	27·30	27 36	27·11	—	27·68	27·18	27·07	27·13
0·6054	27·51	27·14	27·32	27·35	27·70	27·60	27·27	27·27	27·15	27·35	27·21	27·38
0·6400	27·80	27·55	27·55	27·53	27·82	27·91	27·48	27·57	26·66	27·58	27·36	27·56
0·6566	27·94	27·67	27·62	27·60	27·95	28·05	27·50	27·69	27·38	27·71	27·40	27·72
0·6828	28·07	27·87	27·82	27·79	28·20	28·31	27·81	27·92	27·52	27·97	27·63	27·98
0·7028	28·46	27·92	27·98	28·01	28·44	28·58	28·00	28·07	27·67	28·17	27·77	28·21
0·7335	28·80	28·32	28·25	28·20	28·84	28·96	28·29	28·29	27·89	28·50	27·98	28·56
0·7573	29·11	28·54	28·43	28·30	29·14	29·04	28·46	28·47	28·09	28·80	28·13	28·84
0·7771	29·37	28·65	28·60	—	29·41	29.44	28·63	28·67	28·20	29·07	28·25	29·05
0·7939	29·52	28·86	28·74	—	29·62	29·57	28·75	28·68	28·32	29·32	28·35	29·21
0·8093	29·72	29·00	28·90	—	29·83	29·70	28·85	28·85	28·39	29·57	28·41	29·38
0·8230	29·92	29·08	29·06	—	30·00	29·79	29·02	29·23	28·49	29·84	28·44	29·48
0·8465	30·21	29·11	—	—	30·24	30·08	29·35	29·33	28·59	30·20	28·56	29·68
0·8666	30·41	29·06	—	—	30·54	30·32	29·51	29·62	29·53	30·48	28·74	29·89
0·8932	30·83	—	—	—	30·81	30·55	29·52	29·20	28·74	30·60	28·55	30·27
0·9290	30·63	—	—	—	30·73	30·94	28·79	28·42	28·81	30·07	27·40	30·75
0·9581	31·50	—	—	—	30·66	31·32	—	27·96	28·12	29·74	23·41	30·19
0·9731	31·65	—	—	—	30·33	30·41	—	29·31	27·49	30·81	21·47	31·00
0·9830	28·10	—	—	—	30·26	28·90	—	33·04	29·63	31·55	20·49	32·35
0·9918	29·27	—	—	—	—	28·11	—	27·68	82·90	31·95	25·24	24·23

und man kann voraussagen: bei gegebener Temperatur wird p sich von Substanz zu Substanz viel weniger ändern, als es für m und n der Fall ist. Dass das wirklich stattfindet, zeigt die Tabelle 4.

Dabei ist zu bemerken, dass solche Zahlen für n, wie z. B. 1·115 und für p, wie 82·49 oder 20·49 offenbar entweder durch die Druckfehler oder durch die Beobachtungsfehler bedingt sind. In der Nähe der kritischen Temperatur sind schon kleine Fehler in ϱ_1, ϱ_2, ϱ_k von sehr grossem Einfluss auf den Wert von m, n, resp. p.

Wäre in der Gleichung (3) tatsächlich p konstant, so würde diese Gleichung dazu dienen, um ϱ_k zu berechnen, indem man nur ϱ_1 und ϱ_2 für irgendwelche t zu kennen braucht. Nun ist in der Nähe des kritischen Zustandes der Einfluss von p auf den Wert ϱ_k relativ sehr klein; in der Umgebung von $\tau = 0{\cdot}5$ scheint p sehr nahe an 27 zu liegen. Wir wählen daher diese Zahl als den Wert von p für alle Körper und alle Temperaturen. Das gibt die kubische Gleichung $\frac{(\varrho_1 - \varrho_2)^3}{\varrho_1 + \varrho_2 - 2\varrho_k} = 27\varrho_k^2$ oder:

$$\varrho_k^3 - \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\varrho_k^2 + \frac{(\varrho_1 - \varrho_2)^3}{54} = 0. \tag{4}$$

Es sei jetzt:

$$x = \varrho_k - \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{6};$$

dann haben wir:

$$x^3 - \frac{(\varrho_1 + \varrho_2)^2}{12}x + \frac{2(\varrho_1 - \varrho_2)^3 - (\varrho_1 + \varrho_2)^3}{108} = 0,$$

oder wenn man noch setzt:

$$x = y(\varrho_1 + \varrho_2),$$

so folgt:

$$y^3 - {}^1\!/_{12}\,y + {}^1\!/_{108}\left\{2\left(\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2}\right)^3 - 1\right\} = 0. \tag{5}$$

Nehmen wir nun:

$$2\left(\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2}\right)^3 - 1 = \cos\varphi$$

und lösen wir die Gleichung (5) trigonometrisch, so folgt für den Fall:

$$2\left(\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2}\right)^3 > 1, \quad y = {}^1\!/_3\cos\frac{\pi - \varphi}{3}, \quad \varrho_k = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{6}\left(1 + 2\cos\frac{\pi - \varphi}{3}\right) \tag{6}$$

und für den Fall:

$$2\left(\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\varrho_1 + \varrho_2}\right)^3 < 1, \quad y = {}^1\!/_3\cos\frac{\varphi}{3}, \quad \varrho_k = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{6}\left(1 + 2\cos\frac{\varphi}{3}\right). \tag{7}$$

In dieser Weise finden wir z. B. für Essigsäure 23 Zahlen für ϱ_k, welche in der Tabelle 5 gegeben sind. Die erste Zahl entspricht der Temperatur $\tau = 0{\cdot}4865$, die letzte $\tau = 0{\cdot}9918$.

Tabelle 5.

Essigsäure.

$\varrho_k = 0{\cdot}3506$ (Young).

1.	0·3551	7.	0·3382	13.	0·3392	19.	0·3463
2.	0·3510	8.	0·3374	14.	0·3399	20.	0·3486
3.	0·3487	9.	0·3370	15.	0·3408	21.	0·3492
4.	0·3449	10.	0·3372	16.	0·3420	22.	0·3494
5.	0·3413	11.	0·3378	17.	0·3431	23.	0·3509
6.	0·3393	12.	0·3382	18.	0·3449		

Wie wir sehen, zeigen diese Zahlen einen deutlichen Gang mit der Temperatur. Für $\tau < 0{\cdot}51$ bekommt man zu grosse ϱ_k, für $\tau = 0{\cdot}51$ (etwa) ergeben sich genaue Werte; mit weiterm Wachsen von τ folgen ϱ_k immer kleiner und kleiner, so dass bei etwa $\tau = 0{\cdot}7$ ein Minimum eintritt. Hier ist die Differenz mit dem wahren Werte etwa $3{\cdot}5\,^0/_0$. Bei der noch höhern τ nähert sich ϱ_k immer mehr der wahren Zahl. Ein ganz analoges Verhalten zeigen auch die andern elf Körper, wie man es aus der Tabelle 6 ersehen kann, welche das Verhältnis der berechneten Zahlen für ϱ_k zu derselben von Young darstellt.

Sind also ϱ_1, ϱ_2 für eine beliebige Temperatur bekannt, so lässt die Gleichung (3) ϱ_k bis auf wenige Prozente genau bestimmen, indem man dabei T_k nicht zu kennen braucht. Ist aber auch T_k bekannt,

Tabelle 6.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	Mittel
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0·98720	0·98720
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0·99882	0·99892
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1·0055	1·0055
—	—	—	—	—	—	—	—	1·010	—	—	1·019	1·0145
—	—	—	—	—	—	—	1·024	1·019	1·040	—	1·027	1·0275
—	—	—	—	—	—	1·026	1·029	1·026	1·047	—	1·033	1·0322
1·039	1·030	1·028	1·027	1·037	1·039	1·027	1·031	1·029	1·049	1·035	1·037	1·0340
1·040	1·031	1·029	1·028	1.038	1·040	1·029	1·032	1·031	1·052	1·037	1·039	1·0355
1·041	1·031	1·029	1·028	1·038	1·040	1·030	1·032	1·033	1·052	1·037	1·040	1·0360
1·039	1·030	1·029	1·028	1·038	1·039	1·030	1·030	1·033	1·051	1·035	1·040	1·0352
1·037	1·029	1·027	1·026	1·036	1·036	1·028	1·028	1·032	1·049	1·033	1·038	1·0332
1·035	1·028	1·026	—	1·034	1·034	1·026	1·026	1·031	1·047	1·030	1·037	1·0322
1·033	1·026	1·024	—	1·033	1·031	1·024	1·024	1·028	1·045	1·027	1·034	1·0299
1·031	1·024	1·023	—	1·031	1·029	1·022	1·024	1·026	1·043	1·026	1·031	1·0282
1·029	1·022	1·022	—	1·027	1·026	1·022	1·022	1·025	1·042	1·021	1·029	1·0261
1·025	1·018	—	—	1·025	1·023	1·019	1·020	1·021	1·037	1·019	1·025	1·0232
1·022	1·014	—	—	1·023	1·020	1·017	1·013	1·018	1·032	1·017	1·022	1·0198
1·019	—	—	—	1·018	1·016	1·013	1·011	1·014	1·025	1·014	1·017	1·0163
1·011	—	—	—	1·011	1·011	1·003	1·004	1·009	1·013	1·003	1·012	1·0086
1.007	—	—	—	1·006	1·005	—	1·001	1·003	1·006	?	1·006	1·0049
1·004	—	—	—	1·003	1·003	—	1·002	1·001	1·005	?	1·004	1·0031
1·001	—	—	—	1·002	1·001	—	1·003	1·003	1·004	?	1·003	1·0024
1·000	—	—	—	—	0·9997	—	1·000	1·010	1·002	0·999	0·999	1·0000

so erlaubt die Tabelle 6, die berechneten Zahlen zu korrigieren, so dass man dadurch eine Genauigkeit von etwa 1% oder noch minder erreichen kann. Das kann man aus der Tabelle 7 ersehen, wo die ϱ_k für alle zwölf Substanzen angeführt sind. Zum Vergleich enthält die letzte Horizontalreihe die Zahlen von Young.

Tabelle 7.

$10^4 . \varrho_k$ (berechnet).

τ Nr.	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
0·4865	3495	3638	4839	5811	3011	—	7470	—	—	—	—	3506
0·5171	3496	3642	4845	5818	3011	5488	7458	—	—	—	2734	3506
0·5431	3490	3638	4839	5808	3004	5482	7431	—	—	2712	2726	3506
0·5723	3496	3642	4843	5813	3008	5493	7435	—	2733	2711	2727	3491
0·6054	3518	3665	4873	5847	3027	5553	7470	2631	2745	2721	2734	3507
0·6400	3517	3666	4869	5842	3029	5537	7466	2629	2739	2716	2730	3502
0·6566	3524	3670	4883	5855	3035	5550	7467	2629	2734	2716	2730	3497
0·6828	3526	3671	4884	5854	3038	5553	7463	2630	2733	2713	2729	3494
0·7028	3525	3673	4884	5856	3038	5556	7461	2632	2731	2713	2731	3491
0·7335	3528	3671	4883	5857	3037	5557	7458	2635	2728	2714	2734	3490
0·7573	3527	3669	4882	5855	3036	5559	7458	2635	2725	2713	2735	3490
0·7771	3530	3670	4884	—	3038	5567	7463	2637	2726	2716	2740	3491
0·7939	3532	3669	4880	—	3036	5569	7451	2638	2726	2715	2740	3493
0·8093	3532	3669	4883	—	3036	5573	7461	2634	2728	2715	2740	3495
0·8230	3522	3668	4874	—	3042	5575	7452	2634	2726	2714	2744	3495
0·8465	3533	3673	—	—	3039	5576	7445	2637	2728	2718	2743	3499
0·8666	3533	3674	—	—	3037	5573	7438	2639	2728	2721	2742	3499
0·8932	3533	—	—	—	3040	5577	7445	2634	2729	2732	2740	3505
0·9290	3534	—	—	—	3039	5564	7459	2633	2722	2744	2750*	3493
0·9581	3534	—	—	—	3043	5574	—	2633	2727	2752	2773*	3503
0·9731	3536	—	—	—	3045	5576	—	2624	2727	2750	2769*	3502
0·9830	3544	—	—	—	3039	5583	—	2619	2722	2752	2761*	3503
0·9818	3539	—	—	—	—	5577	—	2621	2696	2750	2736	3509
Young	3541	3654	4853	5814	3045	5576	7419	2622	2722	2755	2734	3506

Die mit * bezeichneten Zahlen sind offenbar falsch; für die Substanzen I—VI sind die ersten sechs, für die Substanz VII die ersten fünf Zahlen nur angenähert richtig, da hier die ϱ_2 durch Rechnung gefunden sind. Desto merkwürdiger scheint es, dass man auch in diesen Fällen ϱ_k bis auf 1% oder noch genauer berechnen kann. Nicht minder interessant ist die Tatsache, dass auch solche Körper, wie Alkohole, ganz gute Resultate liefern. Dabei muss noch betont werden, dass ein genauer Wert für ϱ_k für diese Substanzen auf dem üblichen Wege nur mit sehr grosser Mühe erlangt werden kann. Man braucht Beobachtungen bei mehrern Temperaturen, bis nahe an die kritische, um die Koeffizienten der empirischen Formel:

$$\varrho_1 + \varrho_2 = a + bt + ct^2 + dt^3$$

zu berechnen und dann für $t = t_k$ zu extrapolieren[1]).

[1]) Young, Phil. Mag. **50**, 291 (1900).

Natürlich bieten die zwölf untersuchten Substanzen ein zu kleines Material dar, um behaupten zu können, dass unsere Beziehungen auch auf andere Körper eine ebenso gute Anwendung finden werden. Wir benutzen daher weiter noch 18 Substanzen, für welche wieder von Young ϱ_1, ϱ_2, ϱ_k gegeben sind. Dabei wollen wir diese Substanzen nicht bei gleichen reduzierten Temperaturen, sondern bei gleichen reduzierten Drucken $\left(\pi = \frac{p}{p_k}\right)$ vergleichen. Die entsprechenden Temperaturen und andere Angaben sind in der Tabelle 8 zusammengestellt. Entnommen sind dieselben dem Winkelmannschen Handbuch[1]).

Tabelle 8.

Nr.	Substanz	Formel	t_k	$10^4 . \varrho_k$	$\pi =$ 0·00059	$\pi =$ 0·04423	$\pi =$ 0·4423
					τ	τ	τ
XIII	Methylformiat	$C_2H_4O_2$	214·0	3489	—	0·6838	0·8915
XIV	Äthylformiat	$C_3H_6O_2$	253·3	3232	—	0·6878	0·8937
XV	Methylacetat	$C_3H_6O_2$	233·7	3252	—	0·6952	0·8971
XVI	Propylformiat	$C_4H_8O_2$	264·85	3093	—	0·6935	0·8975
XVII	Äthylacetat	$C_4H_8O_2$	250·1	3077	—	0·7018	0·9007
XVIII	Methylpropionat	$C_4H_8O_2$	257·4	3124	—	0·6996	0·8996
XIX	Propylacetat	$C_5H_{10}O_2$	276·2	2957	0·5170	0·7059	0·9028
XX	Äthylpropionat	$C_5H_{10}O_2$	272·9	2965	0·5172	0·7052	0·9027
XXI	Methylbutyrat	$C_5H_{10}O_2$	281·25	3002	0·5137	0·7037	0·9018
XXII	Isomethylbutyrat	$C_5H_{10}O_2$	267·55	3012	0·5114	0·7013	0·9008
XXIII	Isopentan	C_5H_{12}	187·8	2343	—	0·6777	0·8902
XXIV	*n*-Pentan	C_5H_{12}	197·2	2323	—	0·6824	0·8917
XXV	*n*-Hexan	C_6H_{14}	234·8	2344	—	0·6907	0·8955
XXVI	*n*-Heptan	C_7H_{16}	266·9	2341	—	0·6987	0·8999
XXVII	Hexamethylen	C_6H_{12}	280·0	2735	—	0·6759	0·8901
XXVIII	Diisopropyl	C_6H_{14}	227·4	2411	—	0·6819	0·8913
XXIX	Diisobutyl	C_8H_{18}	276·8	2366	0·5097	0·7023	0·9009
XXX	*n*-Oktan	C_8H_{18}	296·2	2327	0·5165	0·7060	0·9026

Tabelle 9 enthält die Resultate der Berechnungen. Für $\pi =$ 0·000 59 sind die ϱ_2 wieder durch Rechnung gefunden.

Dabei ist $\pi = 0{\cdot}000\,59$ gewählt, weil dieser reduzierte Druck den niedrigsten Temperaturen entspricht, für welche die ϱ_1 bekannt sind. $\pi = 0{\cdot}044\,23$ ist absichtlich benutzt, da bei dieser reduzierten Temperatur die Korrektionen der ϱ_k am grössten ausfallen. Die Tabelle 9 zeigt, dass man auch unter diesen Bedingungen genügend genaue Zahlen für ϱ_k erlangen kann, während man bisher nicht imstande war, auf irgend welchem andern so leichten Wege ϱ_k zu bestimmen.

[1]) A. Winkelmann, Handbuch der Physik, 2. Auflage, S. 939 u. ff. Leipzig 1908.

Tabelle 9.

$10^4 \cdot \varrho_k$ (berechnet).

Substanz	$\pi = 0{\cdot}00059$	$\pi = 0{\cdot}04423$	$\pi = 0{\cdot}4423$	Young
XIII	—	3520	3493	3489
XIV	—	3259	3233	3232
XV	—	3286	3252	3252
XVI	—	3120	3083	3093
XVII	—	3104	3066	3077
XVIII	—	3149	3113	3124
XIX	3032	2994	2946	2957
XX	3046	3004	2959	2965
XXI	3052	3028	2990	3002
XXII	3061	3037	3008	3012
XXIII	—	2324	2315	2343
XXIV	—	2316	2340	2323
XXV	—	2333	2338	2344
XXVI	—	2347	2328	2341
XXVII	—	2707	2719	2735
XXVIII	—	2385	2399	2410
XXIX	2371	2367	2371	2366
XXX	2367	2351	2338	2327

Tabelle 10 enthält endlich die Zahlen für m, n, p für dieselben 18 Substanzen und dieselben Temperaturen.

Tabelle 10.

Substanz	m			n			p		
	$\pi =$ 0·00059	$\pi =$ 0·04423	$\pi =$ 0·4423	$\pi =$ 0·00059	$\pi =$ 0·04423	$\pi =$ 0·4423	$\pi =$ 0·00059	$\pi =$ 0·04423	$\pi =$ 0·4423
XIII	—	3·817	3·885	—	2·007	2·015	—	27·70	29·11
XIV	—	3·828	3·911	—	2·023	2·046	—	27·73	29·23
XV	—	3·873	3·965	—	2·100	2·114	—	27·66	29·42
XVI	—	3·849	3·940	—	2·056	2·047	—	27·73	29·89
XVII	—	3·901	3·999	—	2·146	2·155	—	27·65	29·68
XVIII	—	3·877	3·986	—	2·100	2·131	—	27·73	29·71
XIX	3·872	3·924	4·039	2·148	2·190	2·228	27·03	27·59	29·57
XX	3·880	3·927	4·029	2·162	2·196	2·231	27·00	27·58	29·31
XXI	3·836	3·892	3·997	2·092	2·125	2·138	26·99	27·74	30·57
XXII	3·825	3·879	3·980	2·074	2·104	2·143	26·98	27·75	29·42
XXIII	—	3·705	3·759	—	1·792	1·778	—	28·38	29·87
XXIV	—	3·790	3·853	—	1·866	1·825	—	29·16	31·34
XXV	—	3·787	3·870	—	1·926	1·915	—	28·20	30·26
XXVI	—	3·851	3·975	—	2·044	1·982	—	27·93	31·69
XXVII	—	3·697	3·780	—	1·777	1·719	—	28·44	31·40
XXVIII	—	3·718	3·803	—	1·804	1·771	—	28·48	31·07
XIX	3·775	3·849	3·952	1·991	2·034	2·331	26·99	28·03	30·39
XXX	3·754	3·904	4·007	2·110	2·149	2·176	26·99	27·70	29·57

Somit sind unsere Beziehungen an 30 verschiedenen Körpern geprüft und haben immer dasselbe Resultat geliefert. Eine weitere Bestätigung kann nun in der Weise erbracht werden, dass wir aus dem

Winkelmannschen Handbuch, resp. aus den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein eine Reihe von Körpern entnehmen, für welche die nötigen Werte von ϱ_1, ϱ_2 und T_k bekannt sind. Leider konnte ich nur dreizehn solche Substanzen finden, für welche die ϱ_k, obgleich teilweise sehr ungenau, bestimmt sind. Für weitere 17 Substanzen sind die ϱ_k bisher noch nicht bekannt; endlich ist für vier Körper auch T_k unbekannt.

Bei dieser Bearbeitung begegnen wir Fällen, wo $\tau < 0{\cdot}4865$ ist. Um auch unter diesen Umständen die nötigen Korrektionen an ϱ_k anbringen zu können, verfahren wir folgendermassen. Für Jodbenzol sind die ϱ_1 von 0^0 ab bekannt; von 30^0 ab ist auch der Dampfdruck bestimmt, so dass wir auch ϱ_2 berechnen können. Somit ist es möglich, für Jodbenzol auch ϱ_k für niedere Temperaturen zu finden. In dieser Weise haben wir (die nötigen Daten sind aus Winkelmann entnommen):

Tabelle 11.
Jodbenzol.
$\varrho_k = 0{\cdot}5814$.

t	0^0	30^0	40^0	50^0	60^0	70^0
p (mm)	—	1·48	2·73	4·83	8·24	13·57
ϱ_1	1·8606	1·8149	1·8030	1·7848	1·7702	1·7535
$10^5 . \varrho_2$	?	1·594	2·846	4·879	8·074	12·61
ϱ_k (ber.)	0·6208	0·6075	0·6030	0·5993	0·5957	0·5915
Beob. / Ber.	0·93652	0·95708	0·94614	0·97012	0·97602	0·98287
τ	0·3787	0·4203	0·4341	0·4480	0·4618	0·4765

Im folgenden sind der Kürze wegen Zeichen eingeführt: W = Winkelmans Handbuch; LB = Physikalisch-chemische Tabellen von Landolt-Börnstein. Die beigesetzte Zahl bedeutet die Druckseite. Wir beginnen mit den Substanzen, für welche ϱ_k mehr oder weniger bekannt ist.

XXXI. Äthylen, C_2H_4.

Wir haben hier nach Cailletet und Mathias (W 1012):

$t = -21{\cdot}0$ $\varrho_1 = 0{\cdot}414$ $\varrho_2 = 0{\cdot}0413$ $\varrho_k = 0{\cdot}21$ (Cailletet u. Mathias)
$4{\cdot}3$ $0{\cdot}3320$ $0{\cdot}1106$ $0{\cdot}212$ (Amagat)

$t_k = 9{\cdot}2$. Wir berechnen:

$$\varrho_k = 0{\cdot}2083 \text{ und } 0{\cdot}2176 \quad \text{im Mittel } \mathbf{0{\cdot}2129}.$$

Diese grossen Schwankungen in ϱ_k zeigen, dass die Beobachtungen sehr unsicher sind. Dem entsprechend ergeben sich auch für n, p ganz anomale Zahlen (mit Hilfe von $\varrho_k = 0{\cdot}211$):

	m	n	p
— 21·0	3·720	1·474	34·92
4·3	4·052	5·623	11·80

Auch t_k für Äthylen ist nicht genau bekannt; man hat auch solche Zahlen wie 10·1; 13·0; 8·8 gefunden (W und LB).

XXXII. Brom, Br_2.

0°	$\varrho_1 = 3·1870$	$\varrho_2 = 0·0006579$ (theoretisch)
58·75	2·9483	0·005878 „

ϱ_1 aus LB. Das gibt mit $t_k = 302·3$ (LB):

$$\varrho_k = 1·065, \text{ resp. } 1·063 \quad \text{im Mittel } \mathbf{1·064}.$$

Die von Nadejdine gefundene Zahl ist 1·18. Mit unserm Werte für ϱ_k folgt:

	m	n	p
0°	3·712	1·897	26·97
58·75	3·686	1·939	27·23

XXXIII. Chlor, Cl_2.

Aus LB haben wir (ϱ_2 — theoretisch):

— 80°	$\varrho_1 = 1·6602$	$\varrho_2 = 0·0003684$	$t_k = 140·0$
— 33·6	1·5575	0·003611	

Daraus:

$$\varrho_k = 0·5537, \text{ resp. } 0·5634 \quad \text{im Mittel } \mathbf{0·5590}.$$

Mathias[1]) hat $\varrho_k = 0·5872$ berechnet, indem er die Beobachtungen von Knietsch mit Hilfe der Formel:

$$\varrho_1 + \varrho_2 = a - bt$$

darstellte und $2\varrho_k = \varrho_1 + \varrho_2$ für $t = t_k$ setzte. Da bei Mathias eine starke Extrapolation stattfand, so halten wir unsern Wert von ϱ_k für besser und berechnen damit:

	m	n	p
— 80°	3·663	1·797	27·49
— 33·6	3·711	1·872	27·29

XXXIV. Chlorwasserstoff, HCl.

Aus der Bearbeitung von Mathias[2]) der Beobachtungen von Ansdell entnehmen wir folgende Zahlen:

	4°	13·8	26·75	44·8	50·56	
$\varrho_1 =$	1·1350	1·0265	0·9023	0·7167	0·5994	$t_k = 51·25$
$\varrho_2 =$	0·0624	0·0828	0·1230	0·2359	0·3335	$\varrho_k = 0·462$

[1]) Journ. de Phys. 8, 407 (1899).

[2]) Journ. de Phys. 1, 68 (1892).

Dann findet man für ϱ_k:

0·5231; 0·4983; 0·4781; 0·4681 und 0·4649.

Da dieser Gang von ϱ_k allen frühern Ergebnissen widerspricht; so schliessen wir daraus, dass die Zahlen von Ansdell sehr ungenau sind, was auch Mathias konstatiert hatte. Damit übereinstimmend ergeben sich anomale Zahlen auch für m, n, p (mit $\varrho_k = 0{\cdot}462$):

	m	n	p
4°	4·218	4·082	18·82
13·8	4·194	3·473	21·25
26·75	3·990	2·902	21·89
44·8	3·841	3·112	18·21
50·56	4·475	9·062	9·887

Mathias stellt die Ansdellschen Beobachtungen durch die Formel:

$$\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} = 0{\cdot}595 - 0{\cdot}0026\,t$$

dar, woraus die Zahl $\varrho_k = 0{\cdot}462$ folgt. Schreibt man die Formel in der Form:

$$\varrho_1 + \varrho_2 - 2\varrho_k = n\varrho_k(1 - \tau),$$

so folgt $n = 3{\cdot}648$, welche Zahl bei keinem andern von 64 Körpern vorkommt.

XXXV. Kohlensäure, CO_2.

Nach Amagat (LB) haben wir:

0° $\varrho_1 = 0{\cdot}914$ $t_k = 31{\cdot}35$ $\varrho_k = 0{\cdot}464$, das gibt $\varrho_k = 0{\cdot}461$ und

$\varrho_2 = 0{\cdot}096$

	m	n	p
0°	3·761	1·716	31·01

XXXVI. Methan, CH_4.

Nach Olszewski beträgt bei -164^0 und $p = 736$ mm für diesen Körper (W 1000) $\varrho_1 = 0{\cdot}415$. Die theoretische Dampfdichte ergibt sich dann zu $\varrho_2 = 0{\cdot}001\,732$. Daraus folgt:

$$\varrho_k = \mathbf{0{\cdot}1519},$$

indem wir mit Dewar $t_k = -95{\cdot}5$ setzen. Mathias[1]) mit $n = 2$ und $\varrho_2 = 0$ findet $\varrho_k = 0{\cdot}143$. Mit unserer Zahl folgt:

	m	n	p
−164	3·738	1·927	27·10

XXXVII. Sauerstoff, O_2.

Nach Baly und Donnan (W 981) haben wir:

−182·5 $\varrho_1 = 1{\cdot}142\,57$ indem nach Dewar (W 981) $\varrho_2 = 0{\cdot}00442$
−195·5 1·203 20 0·00091

[1]) Journ. de Phys. 2, 16 (1893).

$t_k = -118$. Das gibt:

$$\varrho_k = 0{\cdot}4227, \text{ resp. } 0{\cdot}4147 \quad \text{im Mittel } \mathbf{0{\cdot}4187}.$$

Dewar[1]) stellt seine Beobachtungen durch die Formel:

$$\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} = 0{\cdot}7543 - 0{\cdot}00203\,T$$

dar, woraus für $T_k = 155$ $\varrho_k = 0{\cdot}4407$ folgt. Die ältern Zahlen (LB) 0·6044; 0·65 sind offenbar falsch. Mit unserm ϱ_k ergibt sich:

	m	n	p
— 182·5	3·641	1·777	27·17
— 195·5	3·618	1.752	27·03

XXXVIII. Schwefelwasserstoff, CS_2.

Wir haben hier $\varrho_1 = 1{\cdot}2634$ bei 20° unter normalem Druck. Mit Hilfe der kubischen Ausdehnung von CS_2 (LB) berechnen wir $\varrho_1 = 1{\cdot}205$ bei 57·08°, wenn nach Battelli (W) das Dampfvolumen $v_2 = 246{\cdot}05$ ist. Mit der Battellischen Zahl $t_k = 273{\cdot}1$ folgt dann:

$$\varrho_k = \mathbf{0{\cdot}4468},$$

während Battelli 0·3942 gefunden hat. Mit unserer Zahl ist:

	m	n	p
57·00°	3·686	1·785	28·06

XXXIX. Schweflige Säure, SO_2.

SO_2 hat bei -30 und $p = 0{\cdot}375$ Atm. $\varrho_1 = 1{\cdot}5090$ (LB). Die entsprechende Dampfdichte ist $\varrho_2 = 0{\cdot}001158$. Bei 135° nach Cailletet und Mathias[2]) ist $\varrho_1 = 0{\cdot}9190$ $\varrho_2 = 0{\cdot}1888$. Das führt mit $t_k = 156$ zu:

$$\varrho_k = 0{\cdot}5293, \text{ resp. } 0{\cdot}5311 \quad \text{im Mittel } \mathbf{0{\cdot}5302}.$$

Cailletet und Mathias fanden 0·52. Mit unserer Zahl folgt:

	m	n	p
— 30	3·757	1·956	27·12
135	3·764	1·824	29·22

XL. Stickoxydul, N_2O.

Nach Cailletet und Mathias (W 990) ist $t_k = 36{\cdot}4$ und:

$$\varrho_1 = 0{\cdot}342 + 0{\cdot}00166\,t + 0{\cdot}0922\sqrt{36{\cdot}4 - t},$$

$$\varrho_2 = 0{\cdot}5099 - 0{\cdot}00361\,t - 0{\cdot}0714\sqrt{36{\cdot}4 - t};$$

daraus folgt für $-20{\cdot}6$ $\varrho_1 = 1{\cdot}0026$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}0452$ und:

$$\varrho_k = \mathbf{0{\cdot}4519},$$

[1]) Proc. Roy. Soc. **73**, 251 (1904).
[2]) Journ. de Phys. **1**, 68 (1892).

während nach den Formeln folgen würde: $\varrho_1 = \varrho_k = 0{\cdot}4020$, resp. $\varrho_2 = \varrho_k = 0{\cdot}3785$. Die Verfasser nehmen $\varrho_k = 0{\cdot}41$ an, während Villard (W. 861) $\varrho_k = 0{\cdot}454$ gibt. Mit unserer Zahl wird:

	m	n	p
— 20·6	3·723	1·730	29·16

XLI. Stickstoff, N_2.

Nach Baly und Donnan (W 991) ist $\varrho_1 = 0{\cdot}78027$ bei $-188{\cdot}95$ nach Dewar dann $\varrho_2 = 0{\cdot}00419$; $t_k = -146$. Das gibt:

$$\varrho_k = \mathbf{0{\cdot}2974}.$$

Nach Dewar[1]) ist:

$$\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} = 0{\cdot}5492 - 0{\cdot}00175\,T,$$

woraus für $T_k = 127$ $\varrho_k = 0{\cdot}3269$ folgt.

Mit unserer Zahl wird:

	m	n	p
— 188·95	3·746	1·903	27·63

XLII. Wasser, H_2O.

Wir haben (LB und W):

	0°	40	100	150	200
$\varrho_1 =$	0·99987	0·99924	0·95838	0·9173	0·8628
$10^6 . \varrho_2 =$	4·747	59·00	605·8	2598·1	7892·7
	230°	240	250	260	270
$\varrho_1 =$	0·823	0·809	0·794	0·779	0·765
$10^6 . \varrho_2 =$	13690	16320	19450	23700	27660

mit $t_k = 365$ berechnen wir daraus:

$\varrho_k = 0{\cdot}3242$; 0·3302; 0·3372; 0·3404; 0·3386; 0·3359; 0·3352; 0·3342; 0·3346; 0·3342,

was im Mittel $\varrho_k = \mathbf{0{\cdot}3350}$ ergibt.

Die Zahlen von Nadejdine 0·429, resp. Battelli 0·208 sind offenbar falsch. Mathias[2]) mit $n = 2$, $\varrho_2 = 0$ berechnet für die Temperaturen $t = 124{\cdot}1$; 185·5; 200 $\varrho_k = 0{\cdot}341$; 0·344; 0·344 und für $t = 4$ $\varrho_k = \frac{\varrho_1}{3} = 0{\cdot}333$.

Mit unserer Zahl haben wir:

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Journ. de Phys. **2**, 20 (1893).

	m	n	p
0°	3·595	1·721	27·00
40	3·709	1·889	27·01
100	3·832	2·076	27·10
150	3·924	2·214	27·29
200	4·006	2·316	27·73
230	4·054	2·351	28·34
240	4·074	2·366	28·58
250	4·093	2·376	28·86
260	4·114	2·407	28·93
270	4·153	2·459	29·12

XLIII. Wasserstoff, H_2.

Nach Dewar[1]) haben wir:

— 258·29	$\varrho_1 = 0·07545$	$p = 76$ mm	$T_k = 32$
— 252·5	0·07002	760	

Die theoretische Dampfdichte berechnet sich zu $\varrho_2 = 0·0001671$, resp. 0·001119. Das führt zu:

$$\varrho_k = 0·02617 \text{ und } 0·02869 \text{ im Mittel } \mathbf{0·02743}.$$

Die grosse Differenz zwischen beiden Zahlen für ϱ_k rührt nicht von dem ungenauen Werte von ϱ_2 für $p = 760$ mm her, da ein Fehler in ϱ_2 von 20% nur etwa um 2% ϱ_k ändern kann.

Nach Dewar ist:

$$\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} = 0·04136 - 0·000247\, T,$$

woraus für $T_k = 32$ $\varrho_k = 0·03346$ folgt.

Wir halten an unserer Zahl fest und finden damit:

	m	n	p
— 258·29	3·370	1·401	27·32
— 252·5	3·537	1·669	26·59

Wir gehen jetzt zu den Substanzen über, für welche ϱ_k unbekannt ist.

XLIV. Aceton, C_3H_6O.

Unter normalem Druck bei 15° ist für Aceton $\varrho_1 = 0·7970$ (LB); unter Benutzung der kubischen Ausdehnung zwischen 0 und 54° (LB) berechnen wir für $t = 60·133$ $\varrho_1 = 0·74533$, $t = 88·05$ $\varrho_1 = 0·71355$, indem bei diesen Temperaturen nach Wüllner und Grotrian $v_2 = 401·0$, resp. 171·9 sind. Dabei ist $t_k = 234·4$ (W; Galitzine).

Das gibt:

$$\varrho_k = 0·2780, \text{ resp. } 0·2785 \text{ im Mittel } \mathbf{0·2783}.$$

und ferner:

[1]) Loc. cit.

	m	n	p
60·133	3·794	1·973	27·67
88·05	3·825	2·038	28·11

XLV. Ammoniak, NH_3.

Nach Dieterici (W 964) sind die spezifischen orthobarischen Volumina von Ammoniak:

0°	$v_1 = 1{\cdot}5656$	$v_2 = 294{\cdot}0$	$t_k = 131$ (W 860)
60	1·8250	48·6	
100	2·1525	19·2	

Das gibt:

$$\varrho_k = 0{\cdot}2435;\ 0{\cdot}2426;\ 0{\cdot}2412 \quad \text{im Mittel } \mathbf{0{\cdot}2424},$$

woraus folgt:

	m	n	p
0°	3·815	2·001	27·74
60	3·884	1·961	29·87
100	4·005	1·710	37·55 (?)

XLVI. Anilin, C_6H_7N.

Aus der Dichte des Anilins bei 4° $\varrho_1 = 1{\cdot}0342$ und der kubischen Ausdehnung (LB) zwischen 0 und 141° bekommen wir:

4·0°	$\varrho_1 = 1{\cdot}0342$	und berechnen $\varrho_2 = 0$ (?)
43·1	1·0023	$4{\cdot}719 . 10^{-6}$
105·2	0·94530	$295{\cdot}9 . 10^{-6}$
138·5	0·91532	$729{\cdot}2 . 10^{-6}$

Dabei ist $t_k = 425{\cdot}65$. Das gibt $\varrho_k = 0{\cdot}3259;\ 0{\cdot}3251;\ 0{\cdot}3248;\ 0{\cdot}3239$ im Mittel **0·3249** und ferner:

	m	n	p
4·0°	3·767	1·981	26.98
43·1	3·771	2·004	26·76
105·2	3·771	2·012	26·66
138·5	3·786	2·024	26·82

XLVII. Argon, A.

Nach Baly und Donnan ist bei $t = -189{\cdot}68$ $\varrho_1 = 1{\cdot}42773$ (W). Theoretisches $\varrho_2 = 0{\cdot}003841$ (500 mm Druck); $t_k = -117{\cdot}4$. Das gibt:

$$\varrho_k = \mathbf{0{\cdot}5149}$$

und ferner:

	m	n	p
−189·68	3·604	1·727	27·10

XLVIII. Chloroform, $CHCl_3$.

Aus dem Werte $\varrho_1 = 1{\cdot}5264$ bei 0° nach der Formel für die kubische Ausdehnung (LB) finden wir für Temperaturen:

58·18 $\varrho_1 = 1{\cdot}4175$, welchen nach Wüllner und Grotrian $v_2 = 242{\cdot}6$
99·14 1·3306 79·34

(W) entsprechen. $t_k = 260$. Das führt zu:

$$\varrho_k = 0{\cdot}5240 \text{ und } 0{\cdot}5343 \quad \text{im Mittel } \varrho_k = \mathbf{0{\cdot}5292},$$

und ferner:

	m	n	p
58·18	3·692	1·813	27·75
99·14	3·717	1·855	28·36

XLIX. Germaniumtetrachlorid, $GeCl_4$.

Bei 18° ist $\varrho_1 = 1{\cdot}887$ und $p = 70$ mm (etwa) (LB). Dann berechnet sich $\varrho_2 = 0{\cdot}0008269$; $t_k = 276{\cdot}9$. Daraus:

$$\varrho_k = \mathbf{0{\cdot}6489}$$

und:

	m	n	p
18°	3·736	1·931	27·01

L. Jod, J_2.

Bei der normalen Siedetemperatur 184·35 beträgt $\varrho = 3{\cdot}706$ (LB) $t_k = 510$; $\varrho_2 = 0{\cdot}006764$ (theoretisch). Dann folgt $\varrho_k = \mathbf{1{\cdot}336}$ und folglich:

	m	n	p
184·35°	3·711	1·875	27·25

LI. Kohlenoxyd, CO.

Nach Baly und Donnan (LB) haben wir:

$t = -205$ $\varrho_1 = 0{\cdot}8558$ und theoretisch $\varrho_2 = 0{\cdot}0007551$ $t_k = -140$.
-198 0·8138 0·002782

Wir finden:

$$\varrho_k = 0{\cdot}2965, \text{ resp. } 0{\cdot}3000 \quad \text{im Mittel } \mathbf{0{\cdot}2982},$$

und ferner:

	m	n	p
−205	3·640	1·784	27·02
−195	3·650	1·785	27·25

LII. Naphthalin, $C_{10}H_8$.

$t = 4°$ $\varrho_1 = 1{\cdot}145$ (LB); theoretisch $\varrho_2 = 0{\cdot}00000023$; $t_k = 468{\cdot}2$.

Das gibt $\varrho_k = \mathbf{0{\cdot}3568}$ und:

	m	n	p
4°	3·743	1·931	27·15

LIII. Propionsäure ($C_3H_6O_2$).

Wir benutzen die Zahlen von v. Hirsch, W 1052:

190°	$v_1 = 1·250$	$v_2 = 97·2$,	worin $t_k = 337·6$ (W 862) ist
230	1·351	33·5	
280	1·558	16·7	

Wir berechnen:

$\varrho_k = 0·3216$; 0·3190; 0·3181 im Mittel **0·3196**,

was ergibt:

	m	n	p
190°	3·967	2·215	28·18
230	4·008	2·202	29·25
280	4·000	2·075	30·85

LIV. Schwefelwasserstoff, H_2S.

Bei $-61·6^0$ $p = 760$ mm ist $\varrho_1 = 0·86$ (LB) und theoretisch $\varrho_2 = 0·001965$.

Das ergibt mit $t_k = 100$ $\varrho_k =$ **0·3103** und:

	m	n	p
−61·6	3·655	1·752	27·86

LV. Selenwasserstoff, H_2Se.

Bei -42^0 $p = 760$ mm ist $\varrho_1 = 2·12$ (LB) und theoretisch $\varrho_2 = 0·004286$.

Das ergibt mit $t_k = 137$ $\varrho_k =$ **0·7605** und:

	m	n	p
−42·0	3·667	1·817	27·14

LVI. Siliciumtetrachlorid, $SiCl_4$.

Bei 0° ist $\varrho_1 = 1·5241$ (LB); mit Hilfe der kubischen Ausdehnung berechnen wir:

40° $\varrho_1 = 1·4407$; $\varrho_2 = 0·0007083$ (theoretisch) und 0·003750. $t_k = 230$. Das ergibt:

$\varrho_k = 0·5270$, resp. 0·5281 im Mittel **0·5275** und:

	m	n	p
0°	3·745	1·943	27·04
40	3·764	1·948	27·38

LVII. Toluol, C_7H_8.

Nach von Hirsch (W) ist [$t_k = 320·6$ (Altschull, W)]:

190°	$v_1 = 1·455$	$v_2 = 45·5$
240	1·629	20·8
280	1·873	11·8

Wir berechnen $\varrho_k = 0{\cdot}2988;\ 0{\cdot}2974;\ 0{\cdot}2917$ im Mittel **0·2960** und ferner:

	m	n	p
190	3·724	1·802	28·65
240	3·719	1·742	29·54
280	3·711	1·319	38·72 (?)

LVIII. *m*-Xylol, C_8H_{10}.

Nach v. Hirsch ist (W) $[t_k = 345{\cdot}6$ (Altschull, W)]:

	v_1	v_2
190	= 1·449	= 50·0
240	1·590	26·3
280	1·754	16·7

Das gibt $\varrho_k = 0{\cdot}2977;\ 0{\cdot}2939;\ 0{\cdot}2929$ im Mittel $\varrho_k =$ **0·2940** und:

	m	n	p
190	3·608	1·649	28·53
240	3·622	1·570	30·28
280	3·666	1·343	36·70 (?)

LIX. *o*-Xylol, C_8H_{10}.

Nach v. Hirsch ist (W) $[t_k = 358{\cdot}3$ (Altschull, W)]:

	v_1	v_2
190	= 1·396	= 71·4
240	1·524	35·7
280	1·686	19·2

Wir finden $\varrho_k = 0{\cdot}2977;\ 0{\cdot}2939;\ 0{\cdot}2923$ im Mittel **0·2946** und:

	m	n	p
190	3·709	1·796	28·41
240	3·726	1·716	30·14
280	3·682	1·531	32·61 (?)

LX. *p*-Xylol, C_8H_{10}.

Nach v. Hirsch ist (W) $[t_k = 344{\cdot}4$ (Altschull, (W)]:

	v_1	v_2
190	= 1·613	= 35·7
240	1·739	24·4
280	1·923	16·1

Wir haben $\varrho_k = 0{\cdot}2813;\ 0{\cdot}2758;\ 0{\cdot}2708$ im Mittel $\varrho_k =$ **0·2760** und:

	m	n	p
190	3·405	1·392	28·38
240	3·500	1·373	31·21
280	3·525	1·049	41·76 (?)

Es ist sehr auffallend, dass sich anomal kleine n für Toluol und alle drei Xylole ergeben. Dementsprechend zeigen in diesen Fällen auch ϱ_k zu grosse Schwankungen. Daraus ist zu schliessen, dass die Zahlen von v. Hirsch oder T_k nicht genau zu sein scheinen.

Wir wenden uns endlich zu den vier Substanzen, für welche weder ϱ_k, noch T_k bekannt sind.

LXI. Isobuttersäure, $C_4H_8O_2$.

Nach v. Hirsch (W) ist:

190°	$v_1 = 1{\cdot}311$	$v_2 = 77{\cdot}7$
240	1·455	37·0
280	1·618	17·5

Wir berechnen $\varrho_k = 0{\cdot}2956;\ 0{\cdot}2991;\ 0{\cdot}3017$.

LXII. *n*-Buttersäure, $C_4H_8O_2$.

Nach Hirsch ist (W):

200°	$v_1 = 1{\cdot}292$	$v_2 = 166{\cdot}0$
240	1·403	50·0
280	1·520	27·8

Das ergibt:

$$\varrho_k = 0{\cdot}2909;\ 0{\cdot}2962;\ 0{\cdot}2961.$$

LXIII. Isopropylisobutyrat, $C_7H_{14}O_2$.

Nach Young und Fortey (W) ist für 230° $v_1 = 1{\cdot}7327$, $v_2 = 21{\cdot}05$, was $\varrho_k = 0{\cdot}2763$ ergibt.

LXIV. Quecksilber (*Hg*).

Wir entnehmen ϱ_1 aus den physikalisch-chemischen Tabellen (LB) und berechnen ϱ_2 für entsprechende Drucke nach Hertz (0—200), Gebhardt (250—300) und Young (360) (W). Die Zahlen sind folgende:

	0°	100	200	250	300	360
$\varrho_1 =$	13·5955	13·3522	13·1148	12·9975	12·8806	12·7405
$\varrho_2 =$	$22{\cdot}33.10^{-10}$	$2{\cdot}452.10^{-6}$	$1{\cdot}326.10^{-4}$	$4{\cdot}724.10^{-4}$	$1{\cdot}394.10^{-3}$	$4{\cdot}074.10^{-3}$

Wir berechnen damit:

$$\varrho_k = 4{\cdot}532;\ 4{\cdot}454;\ 4{\cdot}392;\ 4{\cdot}374;\ 4{\cdot}352;\ 4{\cdot}355.$$

Da nun für *Hg* sicher t_k höher als 1000° liegt, so kann man behaupten, dass der wahre Wert für ϱ_k sicher kleiner als 4·35 ausfallen muss.

III. Berechnung von T_k.

Wäre m in der Formel (1):

$$\varrho_1 - \varrho_2 = m\varrho_k \sqrt[3]{1-\tau}$$

streng konstant, so würde es möglich sein, nur mittels zweier beobachteter Zahlen $\varrho_1 - \varrho_2$ bei verschiedener Temperatur auch T_k genau zu bestimmen. Setzen wir gekürzt:

$$\varrho_1 - \varrho_2 = \sigma,$$

so haben wir für zwei Temperaturen T' und T'':

$$T_k = T'' + \frac{T'' - T'}{\left(\frac{\sigma'}{\sigma''}\right)^3 - 1}, \quad T'' > T' \quad m = \text{konstant.} \tag{8}$$

Nun ist m nicht zu nahe an T_k allerdings keine Konstante, obgleich die Änderung mit t nur schwach ist; da aber bei kleinem T'' der zweite Summand in dem Ausdrucke für T_k sehr gross ist, so hat hier auch jeder prozentische Fehler einen entsprechenden Einfluss auf T_k, und zwar wirkt ein kleiner Fehler in $\left(\frac{\sigma'}{\sigma''}\right)^3$ sehr stark auf die Grösse $\left(\frac{\sigma'}{\sigma''}\right)^3 - 1$, resp. T_k. Benutzt man also die Beobachtungen bei niedern Temperaturen, so bekommt man relativ genaue T_k, nur in den Fällen, wo m sich nur sehr wenig ändert. Demgegenüber können die Beobachtungen bei hohem T'' sehr genaue Zahlen für T_k geben, da dann der Summand mit $T'' - T'$ nur eine kleine Grösse darstellt.

Eine Bestätigung des Gesagten finden wir leicht an den Substanzen I, V, VI, VIII—XII, die bis nahe an T_k untersucht worden sind.

I. Fluorbenzol. Wir kombinieren paarweise die Zahlen für σ, die sich auf folgende Temperaturen beziehen (abs.): 536 und 544·5; 536 und 550; 536 und 555·0. Das gibt drei Zahlen für T_k:

559·85; 559·24; 559·03 im Mittel 559·34 statt 559·55.

In analoger Weise verfahren wir auch weiter:

V. Benzol T = 521·5; 537·85; 546·4; 551·9. Daraus:
T_k = 561·27; 560·92; 560·27 im Mittel 560·92 statt 561·5.

VI. Chlorkohlenstoff T = 532·75; 541·2; 546·65; 551·6. Daraus:
T_k = 556·75; 555·80; 555·08 im Mittel 555·87 statt 556·15.

VIII. Äther T = 447·7; 454·85; 459·4; 463·6. Daraus:
T_k = 466·47; 467·0; 467·25 im Mittel 466·91 statt 467·4.

IX. Methylalkohol T = 491·4; 499·2; 504·25; 508·85. Daraus:
T_k = 513·1; 513·4; 513·5 im Mittel 513·33 statt 513·0.

X. Äthylalkohol T = 494·35; 502·2; 507·3; 511·9. Daraus:
T_k = 516·7; 516·4; 516·2 im Mittel 516·43 statt 516·1.

XI. Propylalkohol T = 514·13; 522·25; 527·55; 532·3. Daraus:
T_J = 536·56; 537·52; 537·52 im Mittel 537·2 statt 536·7.

XII. Essigsäure T = 569·55; 578·6; 584·55; 589·75. Daraus:
T_k = 594·67; 593·93; 593·54 im Mittel 594·15 statt 594·6.

Wie wir sehen, erlaubt unsere Methode tatsächlich T_k sehr genau zu berechnen, und zwar auch für solche Körper, die, wie Alkohole, sehr grosse Unregelmässigkeiten in ihrem Verhalten haben.

Werden zur Berechnung von T_k die Beobachtungen bei niedrigern t benutzt, so bekommt man Zahlen für T_k, welche um einige Grade von dem wahren Wert abweichen. So berechnen wir für die Substanzen XIII—XXX, indem wir die Beobachtungen benutzen, welche den reduzierten Drucken:

$$\pi = 0{\cdot}04423 \quad \text{und} \quad \pi = 0{\cdot}4423$$

entsprechen:

XIII.	Methylformiat	$T_k =$	491·6	statt	487·0
XIV.	Äthylformiat	„	509·3	„	503·8
XV.	Methylacetat	„	512·7	„	506·7
XVI.	Propylformiat	„	544·1	„	537·85
XVII.	Äthylacetat	„	529·3	„	523·1
XVIII.	Methylpropionat	„	537·5	„	530·4
XIX.	Propylacetat	„	557·1	„	549·2
XX.	Äthylpropionat	„	556·5	„	549·9
XXI.	Methylbutyrat	„	561·4	„	554·25
XXII.	Methylisobutyrat	„	546·9	„	540·55
XXIII.	Isopentan	„	464·1	„	460·8
XXIV.	*n*-Pentan	„	477·3	„	470·2
XXV.	*n*-Hexan	„	513·2	„	507·8
XXVI.	*n*-Heptan	„	548·3	„	539·9
XXVII.	Hexamethylen	„	559·5	„	553·0
XXVIII.	Diisopropyl	„	506·5	„	500·4
XXIX.	Diisobutyl	„	556·8	„	549·8
XXX.	*n*-Oktan	„	574·6	„	569·2

Die berechneten Zahlen sind alle grösser, als die wahre T_k, und die Abweichungen betragen 3—8°.

Somit kann man in angegebener Weise T_k allerdings der Ordnung nach bestimmen. So finden wir ferner:

XXXI.	Äthylen	$t = -21{\cdot}0$	und 4·5;	$t_k =$	10·77	statt	9·2; 10·3; 13·0; 8·8
XXXII.	Brom	„ 0·0	„ 58·75	„	276·45	„	302·3
XXXIII.	Chlor	„ −80·0	„ −33·6	„	177·3	„	140·0
XXXIV.	Chlorwasserstoff	„ 4·0	„ 50·56	„	51·28	„	52·0
XXXVII.	Sauerstoff	„ −195·5	„ −182·5	„	109·8	„	118·0
XXXIX.	Schweflige Säure	„ −30·0	„ 135	„	156·1	„	156·0
XLII.	Wasser	—	—		—		—

Wegen des starken Anwachsens von m mit t ist beim Wasser schon ohne Rechnung klar, dass man bei niedrigen Temperaturen ganz phantastische T_k berechnen kann. Benutzen wir aber möglichst hohe t, wie z. B. $t = 230$, 240, 250, 260, 270, so folgen, indem wir $t = 230$ mit $t = 240$ usw. paarweise kombinieren:

$$t_k = 395{\cdot}7;\ 392{\cdot}1;\ 390{\cdot}3;\ 394{\cdot}1 \quad \text{statt} \quad 365{\cdot}0.$$

Die oben angeführten Zahlen m, n, p für Wasser zeigen, dass das Verhalten dieser Substanz ein anomales ist; es ändert sich z. B. n im Intervalle 0—270° etwa um 50%. Es ist sehr sonderbar, dass diese Anomalie verschwindet, wenn wir die Rechnung mit $t_k = 393·0$ (statt 365·0) führen. So folgt:

	m	n	p
0°	3·549	1·669	27·63
40	3·661	1·814	27·04
100	3·759	1·961	27·10
150	3·821	2·044	27·29
200	3·856	2·067	27·75
230	3·862	2·080	27·69
240	3·864	2·018	28·58
250	3·861	1·994	28·86
260	3·857	1·984	28·93
270	3·868	1·983	29·18

Ob man daraus schliessen darf, dass die wahre kritische Temperatur des Wassers 393° sei, möge dahingestellt bleiben.

		$t =$			$t_k =$		
XLIII.	Wasserstoff	— 258·29	und	— 252·5;	— 283·8	statt	— 241·0
XLIV.	Aceton	60·133	„	80·05	228·2	„	234·0
XLV.	Ammoniak	0	„	100	137·6	„	131·0
XLVI.	Anilin	4	„	138·5	440·5	„	425·7
XLVIII.	Chloroform	58·18	„	99·14	298·3	„	260·0
LI.	Kohlenoxyd	— 205·0	„	— 195·5	— 137·0	„	— 140·0
LIII.	Propionsäure	190	„	280	340·0	„	337·6
LVI.	Siliciumtetrachlorid	0	„	40	248·9	„	230·0
LVII.	Toluol	190	„	280	320·0	„	320·6
LVIII.	m-Xylol	190	„	280	351·7	„	345·6
LIX.	o-Xylol	190	„	280	355·8	„	358·3
LX.	p-Xylol	190	„	280	357·6	„	344·4

Wir wenden uns endlich zu vier Substanzen, für welche T_k noch nicht bekannt sind.

LXI. Isobuttersäure. $t = 190$; 240; 280; das gibt mit Hilfe der Kombination 190 und 280, resp. 240 und 280:

$$t_k = 344·7, \text{ resp. } 340·0 \quad \text{im Mittel } \mathbf{342·3}.$$

Jetzt ist es möglich, m, n, p zu berechnen. Wir finden zunächst die korrigierten ϱ_k:

$$\varrho_k = 0·3055, 0·3065, 0·3061 \quad \text{im Mittel } \mathbf{0·3061}$$

und ferner:

	m	p	n
190	3·902	2·158	27·53
240	3·924	2·101	28·76
280	3·932	2·034	29·88

LXII. Normale Buttersäure $t = 200$, 240, 280. Wir berechnen $t_k = 370{\cdot}6$ und 390·4 im Mittel **380·5**. Das gibt korrigierte Zahlen:

$\varrho_k = 0{\cdot}3012$, 0·3056, 0·3031 im Mittel **0·3033**.

	m	n	p
200	3·888	2·070	28·39
240	3·842	1·935	29·32
280	3·826	1·871	29·97

LXIV. Quecksilber. Wir kombinieren $t = 360$ mit $t = 300$, 250, 200, 100 und 0. Das gibt für t_k Zahlen:

2121, 2117, 2105, 2069, 2024,

im Mittel also 2087 oder $T_k =$ **2360**. Es soll nicht auffallend wirken, dass man so nahe untereinander gleiche Zahlen bekommen hat. Auch für einen anomalen Körper, wie z. B. Äthylalkohol, berechnen wir, wenn wir σ bei 80° mit denselben bei 60, 40 und 20° kombinieren:

$t_k = 314{\cdot}0$, 318·1, 321·5,

indem die wahre kritische Temperatur nur 243·1 beträgt. Da m mit der Temperatur wächst, so ergeben sich unter gegebenen Umständen immer zu grosse t_k. Verhält sich Quecksilber als ein normaler Körper, so wird die wahre T_k nur wenig von 2360 abweichen; andernfalls kann diese Abweichung einige Hunderte Grad betragen. Jedenfalls ist die gewonnene Zahl genau genug, um zu erlauben, die Korrektionen an den oben berechneten ϱ_k zu ermitteln. Wir verfahren dabei folgendermassen.

Ein Blick auf die Tabelle 11 zeigt unmittelbar, dass der Gang des dort berechneten Korrektionsfaktors mit τ angenähert linear ist. In Einheiten der letzten (fünften) Dezimale haben wir nämlich pro 0·0001 in τ die Änderungen des Faktors:

4·918; 5·116; 4·302; 4·276; 4·660,

im Mittel also 4·545. Mit der Zahl $T_k = 2360$ finden wir nun mittels der geradlinigen Extrapolation die Korrektionsfaktoren:

	0°	100	200	250	300	360
$\tau =$	0·1157	0·1581	0·2004	0·2216	0·2429	0·2682
	0·8169	0·8363	0·8555	0·8652	0·8748	0·8863

Dann berechnen sich folgende „wahren“ Werte für ϱ_k:

0°	100	200	250	300	360
3·702	3·726	3·757	3·785	3·807	3·859

was im Mittel **3·773** ergibt.

Der Gang von ϱ_k mit t, der ziemlich gross ist (etwa 5%), hat seinen Grund teils in dem Umstande, dass $T_k = 2360$ zu gross ist, teils auch in der benutzten starken Extrapolation. Jedenfalls scheint es erlaubt, zu behaupten, dass die Zahl $\varrho_k = 3{\cdot}773$ nicht weit von dem wahren Werte liegt.

Jetzt können wir auch m, n, p für Quecksilber berechnen.

Wir finden:

	m	n	p
0°	3·757	1·813	29·79
100	3·751	1·828	28·87
200	3·748	1·846	28·52
250	3·749	1·856	28·32
300	3·750	1·869	28·23
360	3·749	1·876	28·09

Zum Vergleich berechnen wir m, n, p auch für Jodbenzol, die einzige Substanz, mit einer bekannten so hohen kritischen Temperatur, wie $T_k = 721$, und bekannten ϱ_1 für $\tau < 0{\cdot}4865$. Wir haben:

	m	n	p
0°	3·750	1·932	27·31
30	3·744	1·935	27·12
40	3·741	1·933	27·07
50	3·742	1·941	27·07
60	3·743	1·941	27·01
70	3·742	1·941	26·99

Wir sehen, dass das Verhalten beider dieser Substanzen ganz analog ist; m und p nehmen mit wachsender Temperatur ab, n nimmt zu. Entsprechend der viel höhern kritischen Temperatur ist bei Quecksilber auch p grösser. Da ferner bei allen Substanzen $p = 27$ etwa $\tau = 0{\cdot}51$ entspricht, so schliessen wir daraus, dass $360 + 273 = 633$ sicher viel kleiner ist, als diejenige Temperatur, welche $\tau = 0{\cdot}51$ entspricht, d. h. $T = \frac{633}{0{\cdot}51} = 1241$, für die kritische Temperatur des Quecksilbers sicher viel zu klein.

IV. Die Formel $\alpha = A\left(\frac{\varrho_k}{M}\right)^{2/3} T_k (1-\tau)^{5/4}$.

Bedeutet α die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit in Dynen pro cm, M das normale Molekulargewicht, so ist bekanntlich nach der Theorie von van der Waals[1]):

$$\alpha = A\left(\frac{\varrho_k}{M}\right)^{2/3} T_k \varphi(\tau),$$

[1]) Loc. cit.

worin φ eine universale Funktion, A eine universale Konstante bedeuten.

Was nun die Gestalt der Funktion $\varphi(\tau)$ anbetrifft, so soll nach derselben Theorie in unmittelbarer Nähe des kritischen Zustandes:

$$\varphi(\tau) = (1 - \tau)^{3/2} \quad \text{sein.}$$

Diese Beziehung ist bisher ungeprüft geblieben, da eine genaue Messung von α in der Nähe des kritischen Zustandes viel zu schwierig ist, dass aber bei etwas niedrigern Temperaturen die Beziehung von van der Waals nicht gilt, hat der Verfasser selbst an den Ergebnissen der Beobachtungen von Ramsay und Shields[1]) gezeigt.

Nach den Berechnungen von van der Waals hat nämlich φ für einige nicht associierende Substanzen die Gestalt:

$$\varphi(\tau) = (1 - \tau)^B,$$

worin B eine Konstante ist, welche sich von Körper zu Körper nur wenig ändert. So berechnet der Verfasser:

Äther	$B = 1{\cdot}270$
Benzol	1·230
Essigsaures Äthyl	1·230
Chlorbenzol	1·2141
Chlorkohlenstoff	1·2278

Anderseits hat Verschaffelt[2]) für Kohlensäure und Stickoxydul:

$$B = 1{\cdot}311, \text{ resp. } 1{\cdot}333$$

gefunden.

Es lag daher die Vermutung nahe, anzunehmen, dass B für alle Körper gleich $^5/_4$ sei. Wir wollen also setzen:

$$\alpha = A\left(\frac{\varrho_k}{M}\right)^{2/3} T_k (1 - \tau)^{5/4}. \tag{9}$$

Wir dividieren ferner diese Gleichung und die Gleichung (1) in der Form:

$$(\varrho_1 - \varrho_2)^{2/3} = m^{2/3} \varrho_k^{2/3} (1 - \tau)^{2/9}$$

und bekommen:

$$V = \alpha\left(\frac{M}{\varrho_1 - \varrho_2}\right)^{2/3} = \frac{A}{m^{2/3}} T_k (1 - \tau)^{37/36} = K T_k (1 - \tau)^{37/36}. \tag{10}$$

Diese Beziehung ist eine Abänderung der bekannten Beziehung von Eötvös:

$$\alpha\left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} = k T_k (1 - \tau) = k(T_k - T), \tag{11}$$

die bisher theoretisch nicht abgeleitet werden konnte.

1) Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 433 (1893).

2) Commun. of Leiden Nr. 18, 1895.

Ramsay und Shields haben nun gezeigt, dass k auch für normale, nicht associierende Körper nur bei genügend niedrigerer Temperatur als eine Konstante zu betrachten ist; im allgemeinen aber ändert sich k mit der Temperatur ziemlich stark, wie es z. B. die Tabellen 12 und 13 für Äther und Methylacetat zeigen.

Die Zahlen für:

$$U = \alpha\left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3} \tag{12}$$

sind aus der zitierten Abhandlung von Ramsay und Shields ententnommen; $T_k - T$ sind aber mit Hilfe neuerer Werte von T_k nach Young bestimmt und k aufs neue berechnet.

Tabelle 12.

Äther. $t_k = 194{\cdot}4$.

t	$T_k - T$	U	k
20	174·4	363·7	2·085
40	154·4	317·4	2·056
60	134·4	272·8	2·030
80	114·4	229·5	2·004
100	94·4	186·9	1·975
120	74·4	143·6	1·930
140	54·4	100·4	1·845
160	34·4	58·6	1·703
180	14·4	19·9	1·382
185	9·4	12·3	1·308
190	4·4	5·5	1·250

Tabelle 13.

Äthylacetat. $t_k = 250{\cdot}1$.

t	$T_k - T$	U	k
20	230·1	500·7	2·176
80	170·1	367·2	2·159
100	150·1	321·7	2·143
120	130·1	277·1	2·130
140	110·1	231·9	2·106
160	90·1	187·6	2·084
180	70·1	143·0	2·042
200	50·1	98·9	1·977
220	30·1	56·8	1·892
240	10·1	15·9	1·574
245	5·1	7·2	1·411

Um diese starke Veränderlichkeit von k mit der Temperatur in Rechnung zu ziehen, haben Ramsay und Shields vorgeschlagen, die Formel von Eötvös durch den Ausdruck:

$$U = k(T_k - T) - k\theta\left[1 - 10^{-\lambda(T_k - T)}\right] \tag{13}$$

zu ersetzen, worin θ, λ zwei Konstanten sind. So berechnen z. B. die Verfasser für:

Äther	$\theta = 8{\cdot}5$	$\lambda = 0{\cdot}03$
Äthylacetat	$6{\cdot}7$	$0{\cdot}0312$

Dabei spielt das Glied mit λ nur in der Nähe des kritischen Punktes eine Rolle; 20—30° unter demselben ist schon der Einfluss dieses Gliedes ohne Bedeutung, so dass man einfach:

$$U = k(T_k - T - \theta)$$

setzen kann.

Für τ, welche nicht zu nahe an 1 liegen, fällt diese Formel mit der unserigen (9) zusammen. In der Tat können wir dann schreiben:

$$T_k(1-\tau)^{37/36} = (T_k - T)(1-\tau)^{1/36} = (T_k - T)\left(1 - \frac{\tau}{36}\right),$$

$$T_k(1-\tau)^{37/36} = {}^{37}/_{36}\left(T_k - T - {}^1/_{37}\,\frac{T_k^2 - T^2}{T_k}\right),$$

und der Ausdruck ${}^1/_{37}\,\frac{T_k^2 - T^2}{T_k}$ spielt hier gerade die Rolle von θ.

Ein Unterschied zwischen den beiden Formeln (9) und (12) tritt am stärksten für $t = t_k$ zutage. Für den kritischen Zustand haben wir nämlich:

$$\left(\frac{dU}{dt}\right)_{t = t_k} = \text{endlich}, \qquad \text{dagegen:} \left(\frac{dV}{dt}\right)_{t = t_k} = 0.$$

Ausser T_k enthält die Formel von Ramsay und Shields im allgemeinen noch drei für jeden Körper individuelle Konstanten (k, θ, λ), während unsere Formel nur eine (K) enthält.

Es entsteht nun die wichtige Frage, ob wirklich K in gewissen Fällen (die sogenannten nichtassociierenden Körper) als eine Konstante zu betrachten ist. Um diese Frage zu lösen, haben wir fast alles vorliegende Beobachtungsmaterial über die Oberflächenspannung α benutzt, für welches die nötigen Daten (M, ϱ_k, ϱ_1, ϱ_2, T_k) bekannt sind.

Wir beginnen mit den neun Körpern, für welche von Ramsay und Shields ausführliche Beobachtungsreihen über α, ϱ_1, ϱ_2 publiziert worden sind[1]). Dann gehen wir zur Untersuchung von weitern 43 Substanzen über, für welche wir in den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein das nötige Material finden.

Dabei ist zu bemerken, dass unsere Formeln (8) und (9) die Kenntnis der kritischen Temperatur voraussetzen. Es fallen also bei unserer Betrachtung mehrere Substanzen aus, für die T_k noch nicht bekannt sind. Zu solchen Körpern zählen wir diejenigen nicht mit, für welche T_k oben nach den Werten von $\varrho_1 - \varrho_2$ berechnet sind.

Wie man die Körper von unbekannter kritischer Temperatur behandeln muss, davon wird weiter unten die Rede sein.

Die sechs Körper in den Tabellen 14—19, welche man als nicht associiert ansieht, zeigen in A und K nur einen kleinen Gang mit der Temperatur, der teilweise ziemlich unregelmässig ist. Grössere Schwankungen in der Nähe des kritischen Zustandes scheinen durch die Beobachtungsfehler verursacht zu sein. Merkwürdigerweise sind die Schwankungen in K merklich kleiner, als es bei A der Fall ist. Auch sind die absoluten Zahlen für A, K, bei verschiedenen Substanzen nicht weit voneinander verschieden.

---

[1]) W. Ramsay und J. Shields, loc. cit.

Tabelle 14.

1. Äther.

$t_k = 194{\cdot}4$; $\varrho_k = 0{\cdot}2622$; $M = 74$.

t	α	A	K
20	16·49	5·204	2·147
40	14·05	5·183	2·130
50	12·94	5·156	2·123
60	11·80	5·157	2·115
70	10·82	5·160	2·112
80	9·67	5·169	2·110
90	8·63	5·171	2·112
100	7·63	5·184	2·112
110	6·63	5·183	2·109
120	5·65	5·170	2·105
130	4·69	5·130	2·093
140	3·77	5·102	2·079
150	2·88	5·025	2·043
160	2·08	4·994	2·027
170	1·33	4·895	2·042
180	0·64	4·562	1·874
185	0·38	4·617	1·935
190	0·16	5·020	2·107
193	0·04	5·254	2·322

Tabelle 15.

2. Methylformiat.

$t_k = 214{\cdot}0$; $\varrho_k = 0{\cdot}3489$; $M = 60$.

t	α	A	K
20	24·62	4·941	2·032
30	23·09	4·950	2·032
40	21·56	4·957	2·034
50	20·05	4·962	2·035
60	18·58	4·976	2·038
70	17·15	4·994	2·042
80	15·70	5·002	2·043
90	14·29	5·017	2·045
100	12·90	5·031	2·044
110	11·52	5·041	2·049
120	10·18	5·052	2·050
130	8·86	5·060	2·046
140	7·54	5·052	2·049
150	6·30	5·056	2·045
160	5·06	5·023	2·032
170	3·90	4·999	2·023
180	2·81	4·972	2·013
190	1·78	4·857	1·970
200	0·87	4·657	1·899
210	0·16	4·109	2·127

Tabelle 16.

3. Äthylacetat.

$t_k = 250{\cdot}1$; $\varrho_k = 0{\cdot}3077$; $M = 88$.

t	α	A	K
20	23·60	5·468	2·227
80	16·32	5·518	2·231
90	15·14	5·520	2·231
100	13·98	5·526	2·230
110	12·84	5·533	2·228
120	11·75	5·555	2·235
130	10·66	5·568	2·236
140	9·57	5·571	2·232
150	8·52	5·588	2·241
160	7·48	5·602	2·239
170	6·47	5·610	2·256
180	5·51	5·648	2·249
190	4·54	5·640	2·243
200	3·64	5·679	2·254
210	2·80	5·772	2·291
220	1·96	5·790	2·296
230	1·18	5·785	2·297
240	0·49	5·715	2·274
245	0·21	5·689	2·268

Tabelle 17.

4. Kohlenstofftetrachlorid.

$t_k = 283{\cdot}15$; $\varrho_k = 0{\cdot}5576$; $M = 153{\cdot}6$.

t	α	A	K
20	25·68	4·982	2·096
80	18·71	5·028	2·101
90	17·60	5·046	2·104
100	16·48	5·051	2·104
110	15·41	5·063	2·109
120	14·32	5·075	2·108
130	13·27	5·081	2·108
140	12·22	5·122	2·113
150	11·21	5·147	2·114
160	10·22	5·168	2·126
170	9·24	5·173	2·134
180	8·26	5·190	2·134
190	7·28	5·190	2·145
200	6·34	5·163	2·146
210	5·40	5·098	2·144
220	4·47	5·093	2·131
230	3·56	4·990	2·115
240	2·74	4·860	2·113
250	1·93	4·845	2·059
260	1·20	5·016	1·834
270	0·59	5·023	2·018

Tabelle 18.

5. Benzol.

$t_k = 288{\cdot}5$; $\varrho_k = 0{\cdot}3045$; $M = 78$.

t	α	A	K
80	20·28	5·023	2·100
90	19·16	5·047	2·103
100	18·02	5·065	2·108
110	16·86	5·076	2·111
120	15·71	5·082	2·117
130	14·57	5·088	2·111
140	13·45	5·093	2·112
150	12·36	5·107	2·115
160	11·29	5·124	2·116
170	10·20	5·122	2·114
180	9·15	5·130	2·113
190	8·16	5·164	2·124
200	7·17	5·188	2·129
210	6·20	5·181	2·113
220	5·25	5·232	2·145
230	4·32	5·243	2·147
240	3·41	5·234	2·143
250	2·56	5·211	2·129
260	1·75	5·219	2·098
270	0·99	5·066	2·085
275	0·66	5·008	2·090
280	0·29	3·934(?)	1·861(?)

Tabelle 19.

6. Chlorbenzol.

$t_k = 360{\cdot}0$; $\varrho_k = 0{\cdot}3654$; $M = 112{\cdot}4$.

t	α	A	K
150	17·67	5·052	2·032
160	16·62	5·052	2·028
170	15·67	5·077	2·035
180	14·66	5·083	2·035
190	13·69	5·098	2·039
200	12·72	5·100	2·041
210	11·75	5·117	2·043
220	10·81	5·131	2·044
230	9·88	5·145	2·045
240	8·94	5·144	2·046
250	8·04	5·158	2·048
260	7·14	5·160	2·048
270	6·27	5·170	2·051
280	5·40	5·158	2·051
290	4·54	5·125	2·029
300	3·79	5·187	2·051
310	3·05	5·242	2·070
320	2·35	5·339	2·113
333	1·47	5·458	2·170

Wir gehen jetzt zu den associierenden Körpern über.

Tabelle 20.

7. Methylalkohol.

$t_k = 240{\cdot}0$; $\varrho_k = 0{\cdot}2722$; $M = 31{\cdot}93$.

t	α	A	K
20	23·02	3·098	1·261
70	17·64	3·227	1·293
80	16·70	3·347	1·335
90	15·70	3·415	1·356
100	14·80	3·505	1·387
110	13·85	3·596	1·419
120	12·88	3·707	1·454
130	11·84	3·789	1·481
140	10·79	3·891	1·512
150	9·77	4·019	1·554
160	8·65	4·122	1·586
170	7·53	4·240	1·626
180	6·41	4·376	1·668
190	5·23	4·485	1·700

t	α	A	K
200	4·05	4·591	1·728
210	2·93	4·752	1·782
220	1·80	4·854	1·815
230	0·77	4·938	1·842
234	0·42	5·098	1·881
236	0·27	5·443	1·987

Tabelle 21.

8. Äthylalkohol.

$t_k = 243·1$; $\varrho_k = 0·2755$; $M = 45·9$

t	α	A	K
20	22·03	3·687	1·497
40	20·20	3·803	1·551
60	18·43	3·948	1·587
80	16·61	4·112	1·654
90	15·63	4·118	1·676
100	14·67	4·279	1·706
110	13·69	4·370	1.736
120	12·68	4·464	1·767
130	11·63	4·539	1·795
140	10·59	4·652	1·832
150	9·52	4·751	1·877
160	8·45	4·861	1·900
170	7·34	4·956	1·928
180	6·23	5·056	1·970
190	5·13	5·164	1·994
200	3·99	5·214	2·003
210	2·91	5·290	2·046
220	1·87	5·318	2·048
230	0·91	5·267	2·019
234	0·59	5·389	2·077
236	0·43	5·355	2·070
240	0·15	5·249	2·018

Tabelle 22.

9. Essigsäure.

$t_k = 321·6$; $\varrho_k = 0·3506$; $M = 59·85$.

t	α	A	K
20 (?)	23·46	2·836 (?)	1·252 (?)
130	16·18	3·449	1·411
140	15·32	3·493	1·428
150	14·46	3·539	1·443
160	13·58	3·583	1·461
170	12·71	3·631	1·476
180	11·77	3·664	1·496
190	10·93	3·787	1·519
200	10·05	3·791	1·526
210	9·11	3·818	1·536
220	8·22	3·873	1·556
230	7·28	3·904	1·566
240	6·36	3·942	1·557
250	5·40	3·950	1·577
260	4·48	3·946	1·577
270	3·59	3·947	1·575
280	2·71	3·898	1·564
290	1·92	3·895	1·547
300	1·16	3·784	1·507
310	0·49	3·478	1·398
320	0·032	2·703(?)	1·192(?)

Wie wir sehen, ist das Verhalten der Alkohole von dem der ersten sechs Substanzen gänzlich verschieden. Erstens sind hier bei niedern Temperaturen A und K anomal klein; zweitens zeigen beide Grössen einen starken und regelmässigen Gang mit der Temperatur, und zwar wachsen A und K, bis sie in der Nähe des kritischen Zustandes normale Werte erreichen, nämlich A gegen 5, K etwa 2.

Dem gegenüber ist das Verhalten von Essigsäure mehr dem des Äthers und ähnlicher Körper ähnlich, als dem Verhalten der Alkohole. Nur sind bei Essigsäure die Änderungen von A, K relativ zu klein. Dabei ist noch zu bemerken, dass die Ergebnisse von Ramsay und Shields für Essigsäure

$$t = 20, \quad \alpha = 23{\cdot}46, \quad \varrho_1 = 0{\cdot}9532$$

in sich einen Widerspruch zu enthalten scheinen. Bekanntlich ist für Essigsäure bei 16° $\varrho_1 = 1{\cdot}05$, also kann ϱ_1 nicht bei 20° gleich 0·9532 sein. Offenbar hat man es hier mit einem Fehler zu tun.

Wir wenden uns jetzt zu andern Substanzen; dabei begnügen wir uns nur mit wenigen Temperaturen; da dieselben meist sehr weit von t_k liegen, so kann ϱ_2 gegen ϱ_1 vernachlässigt werden. Dann ist einfach:

$$U = V.$$

Für diejenigen Körper, welche Ramsay und Shields untersucht haben, entnehmen wir U direkt aus der Abhandlung der Verfasser; für die übrigen Substanzen entnehmen wir aus den Landolt-Börnsteinschen Tabellen nicht nur α, sondern auch die Zahlen für:

$$a^2 = \frac{2}{9{\cdot}814} \frac{\alpha}{\varrho_1 - \varrho_2},$$

um $\varrho_1 - \varrho_2$ berechnen zu können. Für diejenigen Körper, für welche ϱ_k unbekannt sind, haben wir nur K berechnet. Zum Vergleich sind auch k aus der Abhandlung von Ramsay und Shields entnommen.

t	α	a^2	U	A	K	k
10. Aceton: $t_k = 234{\cdot}4$; $\varrho_k = 0{\cdot}2782$; $M = 58$.						
16·8	23·35		406·1	4·666	1·908	
78·3	15·90		294·3	4·812	1·950	1·818
11. Äthylanilin ($C_8H_{11}N$): $t_k = 425{\cdot}4$; $M = 121$.						
7·4	37·26	7·80			2·252	
107·8	22·89	5·25			1·949	
12. Allylalkohol (C_3H_6O): $t_k = 271{\cdot}9$; $M = 58$.						
14·8	25·99		431·7		1·713	
78·4	19·70		342·9		1·815	1·393
13. Ammoniak: $t_k = 131$; $\varrho_k = 0{\cdot}2424$; $M = 17$.						
−29·0	41·78	12·7 [1]		5·598	2·313	
14. Isoamylalkohol ($C_5H_{12}O$); $t_k = 348$; $M = 88$.						
16·4	23·72		539·4		1·655	—
46·3	21·54		499·0		1·689	1·351
78·3	19·04		451·2		1·712	1·494
132·2	14·75		366·6		1·750	1·570
15. Anilin: $t_k = 425{\cdot}4$; $\varrho_k = 0{\cdot}3249$; $M = 93$.						
132·1	30·23		655·4	5·559	2·288	
184·5	24·36		547·8	5·728	2·342	2·053

[1]) In den LB-Tabellen 1·270 — offenbar ein Druckfehler.

t	α	a^2	U	A	K	k
16. Argon: $t_k = -117{\cdot}4$; $\varrho_k = 0{\cdot}5149$; $M = 39{\cdot}9$.						
— 189·0	11·46	1·641		3·583	1·531	
— 183·0	10·53	1·550		3·779	1·601	
17. Benzolnitril (C_7H_5N): $t_k = 426{\cdot}2$; $M = 103$.						
18·1	36·22		792·7		1·972	
46·3	32·88		731·0		1·932	2·160
78·3	24·36		664·8		1·948	2·094
18. Brom: $t_k = 302{\cdot}2$; $\varrho_k = 1{\cdot}064$; $M = 159{\cdot}92$.						
— 21·0	62·1	3·895		6·269	2·622	
19. n-Buttersäure: $t_k = 380{\cdot}5$; $\varrho_k = 0{\cdot}3033$; $M = 88$.						
15·0	26·74		538·7	3·709	1·498	
46·5	23·75		489·4	3·686	1·493	1·57
78·6	20·97		442·2	3·693	1·496	1·47
132·3	16·44		361·8	3·698	1·495	1·50
20. Isobuttersäure: $t_k = 342{\cdot}3$; $\varrho_k = 0{\cdot}3061$; $M = 88$.						
16·0	24·99		510·9	3·910	1·597	
132·2	15·39		335·8	4·175	1·650	1·507
21. n-Butylalkohol, $C_4H_{10}O$: $t_k = 287{\cdot}1$; $M = 74$.						
17·4	24·42		494·8		1·986	
45·7	22·14		456·2		2·068	1·364
77·9	19·36		408·7		2·056	1·475
22. Chlor:						
— 72·0	33·65	4·176		4·823	1·934	
23. Chloroform: $t_k = 260$; $\varrho_k = 0{\cdot}5292$; $M = 119{\cdot}5$.						
20·0	25·88	3·755		4·882	2·182	
24. Cymol, $C_{10}H_{14}$: $t_k = 378{\cdot}6$; $M = 134$.						
15·7	28·00	6·586			2·259	
176·2	13·7	3·859			2·272	
25. Dimethylanilin, $C_8H_{11}N$: $t_k = 414{\cdot}45$; $M = 21$.						
22·7	35·31	7·54			2·311	
99·0	26·30	6·13			2·294	
26. Dimethylorthotoluidin, $C_9H_{13}N$: $t_k = 394{\cdot}8$; $M = 135$.						
16·5	31·72	6·93			2·348	
151·1	17·84	4·48			2·278	
27. Diphenyl, $C_{12}H_{10}$: $t_k = 495{\cdot}6$; $M = 154$.						
129·2	28·64	6·14			2·314	
179·7	24·04	5·42			2·397	
28. Diphenylmethan, $C_{13}H_{12}$: $t_k = 497{\cdot}0$; $M = 168$.						
107·2	32·93	5·96			2·427	
210·4	23·06	4·63			2·490	

t	a	a^2	U	A	K	k
		29. n-Hexan: $t_k = 234{\cdot}8$; $\varrho_k = 0{\cdot}2344$; $M = 86$.				
8·2	18·54	5·63		5·131	2·154	
62·5	13·34	4·36		5·200	2·140	
		30. Kohlenoxyd: $t_k = -140$; $\varrho_k = 0{\cdot}2982$; $M = 28$.				
— 203	12·84	3·088		5·075	2·143	
— 193	11·16	2·824		5·487	2·249	
— 183	9·36	2·494		5·964	2·480	

31. Kohlensäure: $t_k = 31{\cdot}0$; $\varrho_k = 0{\cdot}464$; $M = 44$.

Wir benutzen die schon zitierten Beobachtungen von Verschaffelt. t_k betrug dabei 31·0, nicht 31·35°, wie bei Cailletet und Mathias und Amagat der Fall war. Von den zwei Beobachtungsreihen von Verschaffelt bezieht sich die erste auf das Temperaturintervall — 24·3 bis 20·9°, die zweite auf 24·7 bis 30·6°. Aus der letzten Reihe benutzten wir nur einige Zahlen.

t	a	a^2	U	A	K	k
— 24·3	9·21		$\varrho_1 - \varrho_2 = 0{\cdot}9631$	5·293	2·228	
8·9	2·90		0·7203	5·241	2·178	
15·2	1·82		0·6341	4·976	2·098	
20·9	1·00		0·5430	4·774	2·021	
24·7	0·691		0·489	4·863	2·099	
28·9	0·357		0·405	4·938	2·104	
30·5	0·014		0·144	4·522	2·192	
30·6	0·0021		0·075	3·228 (?)	1·832 (?)	
		32. Mesitylen, C_9H_{12}: $t_k = 367{\cdot}7$; $M = 120$.				
7·4	27·92	6·54			2·102	
108·4	18·47	4·79			2·086	
		33. Methylanilin, C_7H_9N: $t_k = 428{\cdot}6$; $M = 107$.				
9·0	39·19	8.03			2·134	
108·5	26·37	5·89			2·028	
		34. Naphtalin $t_k = 468{\cdot}2$; $\varrho_k = 0{\cdot}3568$; $M = 128$.				
127	27·98	6·07		5·023	2·218	
177·2	22·86	5·19		5·010	2·201	
		34. n-Oktan: $t_k = 296{\cdot}2$; $\varrho_k = 0{\cdot}2327$; $M = 114$.				
15·5	21·31		632·2	5·628	2·296	
46·3	18·56		563·9	5·670	2·309	2·217
78·3	15·74		491·6	5·706	2·317	2·259
		36. Phosphorchlorür, PCl_3: $t_k = 285{\cdot}5$; $M = 137{\cdot}2$.				
16·4	28·71		562·3		2·131	
46·2	24·91		499·8		2·144	2·097
		37. Propionitril, C_3H_5N: $t_k = 285{\cdot}7$; $M = 55$.				
16·8	26·68		453·7		1·722	
46·4	23·55		410·8		1·757	1·450

t	α	α^2	U	A	K	k
38. Propionsäure: $t_k = 337{\cdot}6$; $\varrho_k = 0{\cdot}3196$; $M = 74$.						
16·6	26·57		466·3	3·669	1·480	
46·4	23·54		423·2	3·673	1·485	1·446
79·6	20·36		375·3	3·696	1·491	1·443
132·5	15·46		301·8	3·738	1·518	1·390
39. Propylalkohol: $t_k = 263{\cdot}7$; $\varrho_k = 0{\cdot}2734$; $M = 60$.						
16·4	23·82		421·0	4·252	1·740	
46·3	21·29		384·1	4·475	1·814	1·234
78·3	18·67		345·3	4·923	1·964	1·213
40. Pyridin: $t_k = 344{\cdot}2$; $M = 79$.						
17·0	38·40		715·3		2·225	
46·2	34·17		650·3		2·227	2·226
41. Quecksilber: $t_k = 2087$; $\varrho_k = 3{\cdot}773$; $M = 200$.						
15·0	435·6	6·548		3·059	1·263	
42. Sauerstoff: $t_k = -118$; $\varrho_k = 0{\cdot}4187$; $M = 32$.						
— 203	18·35	3·018		4·592	1·941	
— 183	13·23	2·354		4·562	1·920	
43. Schwefelkohlenstoff: $t_k = 273{\cdot}1$; $\varrho_k = 0{\cdot}4468$; $M = 76$.						
19·4	33·58		515·4	4·768	2·022	
46·1	29·41		461·4	4·805	2·030	2·022
44. Schweflige Säure: $t_k = 156$; $\varrho_k = 0{\cdot}5302$; $M = 64$.						
— 25	33·29	4·519		5·586	2·301	
45. Siliciumtetrachlorid: $t_k = 230$; $\varrho_k = 0{\cdot}5275$; $M = 169{\cdot}6$.						
18·9	16·31		383·9	4·516	1·863	
45·5	13·66		329·8	4·475	1·839	2·033
46. Stickoxydul: $t_k = 36{\cdot}4$; $\varrho_k = 0{\cdot}4519$; $M = 44$.						
— 24·0	9·92	$\varrho_1 - \varrho_2 =$	0·9983	5·232	2·150	
14·4	2·52		0·6712	4·659	1·993	
19·8	1·74		0·6092	4·611	1·972	
47. Stickstoff: $t_k = -146$; $\varrho_k = 0{\cdot}2974$; $M = 28$.						
— 203	10·53	2·541		4·670	1·949	
— 183	6·16	1·663		4·689	1·916	
48. Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$: $t_k = 376{\cdot}0$; $M = 136$.						
20·0	26·76	5·826			2·111	
49. p-Tolunitril, C_8H_7N: $t_k = 450$; $M = 117$.						
55·0	31·94	6·82			2·030	
126·0	24·93	5·68			2·028	
50. Toluol: $t_k = 320{\cdot}6$; $\varrho_k = 0{\cdot}2960$; $M = 92$.						
12·5	29·07	6·813		5·100	2·149	
17·5	28·52	6·719		5·109	2·152	
51. Wasser: $t_k = 365$; $\varrho_k = 0{\cdot}3350$; $M = 18$.						

Wir benutzen die neuesten Beobachtungen von Knipp[1]), welche nur proportionale Zahlen für α geben. Zur Reduktion auf das absolute Mass setzen wir für Wasser (LB):

$$0^0 \alpha = 75{\cdot}49, \qquad \text{Knipp } 44{\cdot}2.$$

Somit haben wir:

t	α	A	K
0°	75·49	3·386	1·443
40	66·62	3·463	1·445
100	53·98	3·612	1·475
150	43·55	3·786	1·522
200	32·97	3·989	1·582
230	26·81	4·170	1·636
240	24·77	4·240	1·662
250	22·55	4·284	1·674
260	20·66	4·400	1·714
270	18·62	4·493	1·739
300	12·29	4·768	
330	8·028	6·748	
345	6·662	11·27	
352·5	5·124	15·60	
357·5	1·707	9·82	

Die gewonnene Zahlenreihe zeigt einen ganz sonderbaren Gang von A mit der Temperatur und zwar einen so grossen Anstieg, wie es bei keinem von den 51 Körpern der Fall war. Stellen wir dieses Ergebnis mit dem zusammen, was wir früher bei der Untersuchung der Beziehung:

$$\varrho_1 - \varrho_2 = m \varrho_k \sqrt[3]{1 - \tau}$$

gefunden haben, so liegt der Gedanke nahe, den Grund des anormalen Verhaltens des Wassers in dem Umstande zu suchen, dass die kritische Temperatur zu niedrig angenommen worden ist. In der Tat, mit $T_k = 666$ verschwindet der eigentümliche Gang von A und K vollkommen, wie folgende Zahlenreihen zeigen:

	0°	40	100	150	200	230	240	250	260	270
$A =$	3·121	3·147	3·221	3·284	3·315	3·330	3·329	3·375	3·310	3·288

	300	330	345	352·2	357·5
$A =$	3·080	3·272	3·814	3·628	1·426 (?)

	0°	40	100	150	200	230	240	250	260	270
$K =$	1·339	1·329	1·332	1·344	1·348	1·322	1·325	1·340	1·352	1·335

Wir sehen, dass K unter der Annahme $t_k = 393$ ganz gut konstant von 0° bis 270 (weiter sind $\varrho_1 - \varrho_2$ unbekannt) bleibt; A zeigt

[1]) Physik. Revue **11**, p. 129 (1900); Beibl. **24**, p. 1081 (1900).

dabei einen allmählichen Anwuchs bis $t = 330$. Die unregelmässigen Schwankungen von A bei $t > 330$ scheinen ihren Grund in Beobachtungsfehlern zu haben. Wäre wirklich für Wasser $t_k = 393$, so würde das Verhalten dieser Substanz der Essigsäure ähnlich.

52. *m*-Xylol: $t_k = 345{\cdot}6$; $\varrho_k = 0{\cdot}2941$; $M = 106$.

t	α	α^2	A	K
15·7	28·97	6·80	5·206	2·200
74·9	21·71	5·68	5·225	2·204
136·7	16·56	4·44	5·267	2·198

Wäre K tatsächlich von t unabhängig, so würde es natürlich ganz gleichgültig sein, ob man K nach der Formel (9) oder nach der Formel:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt}\left[\alpha\left(\frac{M}{\varrho_1 - \varrho_2}\right)^{2/3}\right] = -{}^{37}/_{36}\, K(1-\tau)^{1/36}$$

berechnet; nun ist weit vom kritischen Zustande $(1-\tau)^{1/36}$ für die meisten Körper nur ein paar Prozent kleiner als 1 (t_k zwischen 200 und 500°). Es ist daher möglich, ohne grossen Fehler einfach:

$${}^{37}/_{36}\,(1-\tau)^{1/36} = 1$$

zu setzen; da dann auch ϱ_2 gegen ϱ_1 verschwindet, so haben wir:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d}{dt}\left[\alpha\left(\frac{M}{\varrho_1}\right)^{2/3}\right] = -K,$$

und das ist gerade diejenige Formel, nach welcher man gewöhnlich k berechnet. In diesem Falle ist daher einfach angenähert:

$$k = K.$$

In der Tat haben wir:

		Ramsay u. Shields
10. Aceton (16·8°)	$K =$ 1·908	$k =$ 1·818
1. Äther (20)	2·147	2·172
3. Äthylacetat (20)	2·227	2·226
15. Anilin (132·1)	2·288	2·053
5. Benzol (80)	2·100	2·104
17. Benzonitril (18·1)	1.972	2·160
20. Isobuttersäure (16)	1·597	1·66
19. *n*-Buttersäure (15—132·3)	1·496	1·57, 1·47, 1·50
6. Chlorbenzol (150)	2·032	2·077
4. Kohlenstofftetrachlorid (20)	2·096	2·105
2. Methylformiat (20)	2·032	2·042
35. *n*-Oktan (15·5)	2·296	2·217
36. Phosphorchlorür (16·4)	2·131	2·097
37. Propionsäure (16·6)	1·480	1·446
40. Pyridin (17)	2·225	2·226
43. Schwefelkohlenstoff (19·4)	2·022	2·022
45. Siliciumtetrachlorid (18·9)	1·863	2·033

Ganz anders steht aber die Sache, wenn K sich stark mit der der Temperatur ändert. Dann haben wir:

$$\frac{dV}{dt} = -\,{}^{37}/_{36}\, K(1-\tau)^{1/36} + \frac{dK}{dt}\, T_k(1-\tau)^{37/36}$$

oder mit den oben erwähnten Vernachlässigungen:

$$\frac{dU}{dt} = -K + \frac{dK}{dt}\, T_k\,(1-\tau)^{37/36} = -k\cdot$$

Da nun $T_k(1-\tau)^{37/36}$ meistens von der Grösse 500—700 ist, so kann das zweite Glied der Summe zuweilen 30% oder mehr des ersten Gliedes betragen. In diesem Falle wird k stark von K abweichen, wie das leicht aus den folgenden Zahlen zu sehen ist.

	$K =$	Ramsay und Shields $k =$
8. Äthylalkohol (20)	1·497	1·083
12. Allylalkohol (14·8)	1·713	1·393
14. Amylalkohol (16·4)	1·655	1·351
21. *n*-Butylalkohol (17·4)	1·986	1·364
9. Essigsäure (1·30)	1·411	1·074
7. Methylalkohol (20)	1·261	0·933
39. Propylalkohol (16·4)	1·740	1·234

Natürlich bietet das Wasser auch in dieser Hinsicht die grosse Interesse dar. Wir benutzen die Angaben von Ramsay und Shields:

t	α	U	k	K	K'
0	73·21	502·9	0·87	1·399	1·300
10	71·94	494·2	0·89	1·415	1·309
20	70·60	485·3	0·93	1·431	1·329
30	69·10	476·1	0·98	1·446	1·336
40	67·50	466·3	0·99	1·462	1·346
50	65·98	456·7	1·02	1·478	1·357
60	64·27	446·2	1·03	1·493	1·367
70	62·55	435·9	1·06	1·510	1·378
80	60·84	425·3	1·07	1·526	1·390
90	58·92	414·6	1·11	1·543	1·401
100	57·15	40·35	1·12	1·561	1·410
110	55·25	392·3	1·16	1·578	1·421
120	53·30	380·7	1.16	1·596	1·431
130	51·44	369·1	1·21	1.614	1·442
140	49·42	357·0		1·633	1·451

Wir haben dabei K einmal mit $T_k = 638$ und dann mit $T_k = 666$ berechnet (K'). Der Gang von K mit der Temperatur wird dadurch merklich kleiner, doch beträgt der Anwuchs von K' zwischen 0 und 180° mehr als 10%, was bei den Zahlen, welche aus den Knippschen Beobachtungen berechnet worden sind, nicht vorkommt.

Wir kommen also zu dem Schluss, dass der Grund dieses Ganges von K hauptsächlich in der Differenz der Zahlen α bei Knipp und

bei **Ramsay** und **Shields** liegen muss. In der Tat weichen die α bei diesen Verfassern weit voneinander ab. Bei 0° ist α von **Ramsay** und **Shields** kleiner, bei 140° grösser, als bei **Knipp**. Somit erhält die Frage über Konstanz oder Veränderlichkeit von K mit der Temperatur beim Wasser eine ganz verschiedene Lösung, je nachdem die Zahlen von **Ramsay** und **Shields** oder die von **Knipp** die richtigern sind.

Ein Blick auf die Zahlen K für 52 Substanzen zeigt, dass bei den angegebenen Temperaturen K bei keinem Körper kleiner als 1·261 (Methylalkohol, 20°) ausfällt. Dadurch ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass bei genügend niedern t K noch merklich kleiner sein kann.

In der Tat, aus den Angaben von **Ramsay** und **Shields**, dass U bei — 89·8° für Methylalkohol den Wert 361·8 besitzt (für Äthylalkohol beträgt bei dieser Temperatur U schon 436·1), berechnen wir $K = 1{\cdot}111$ ($K = 1{\cdot}323$ für Äthylalkohol).

Nun hat K für diese beiden Alkohole in der Nähe des kritischen Zustandes einen Wert von etwa 2. Um diese Zahl auch bei niederm t zu bekommen, müssen wir in die Formeln (8) und (9) statt M die Grösse $M_1 = Mx$ einführen, worin x den Grad der Association misst.

Wir haben also:

Methylalkohol	— 89	$1{\cdot}111\, x^{2/3} = 2$
	20	$1{\cdot}261\, x^{2/3} = 2$
Äthylalkohol	— 89·8	$1{\cdot}323\, x^{2/3} = 2$
	20·0	$1{\cdot}497\, x^{2/3} = 2$

und berechnen daraus:

Methylalkohol $x = 2{\cdot}415$, resp. 1·996; **Äthylalkohol** $x = 1{\cdot}858$, resp. 1·544.

Bei der Schmelztemperatur (— 95°) besteht daher der flüssige Methylalkohol grösstenteils oder vielleicht gänzlich aus dreifachen Molekülen, die mit wachsender Temperatur zerfallen, so dass bei 20° nur die Doppelmoleküle bleiben. Bei dem Äthylalkohol sind schon bei — 89·8° die Doppelmoleküle zum Teil zerfallen. Dieser letzten Substanz analog verhalten sich auch die übrigen anomalen Körper bei den zur Untersuchung stehenden Temperaturen. So haben wir z. B.:

Isoamylalkohol (16·4°)	$M = 88$	$K = 1{\cdot}655$	$M_1 = 176$	$K = 2{\cdot}627$
Argon (— 189°)	„ 39·9	„ 1·531	„ 79·8	„ 2·112
n-Buttersäure (15°)	„ 88	„ 1·498	„ 176	„ 2·379
Propionsäure (16·6°)	„ 74	„ 1·480	„ 148	„ 2·350
Quecksilber (15)	„ 200	„ 1·263	„ 400	„ 2·005
Wasser (0°)	„ 18	„ 1·339	„ 36	„ 2·120

Dadurch ist gewiss nicht ausgeschlossen, dass der Associationsgrad bei noch niedrigern Temperaturen grösser wird. In dieser Hinsicht ist das Verhalten von Methylformiat interessant. Bei — 89·2° ist für diese

Substanz nach Ramsay und Shields $U = 557{\cdot}0$. Das entspricht $K = 1{\cdot}861$, indem bei 20° $K = 2{\cdot}227$ beträgt und von da ab nahezu unveränderlich bleibt. Somit tritt die Association bei Methylformiat nur bei $t < 20$ auf. Demgegenüber verhalten sich Äther und Äthylacetat auch bis $-89{\cdot}2^0$ normal. Es sind dann:

Äther	$U = 611{\cdot}2$	$K = 2{\cdot}184$	$t = 20$	$K = 2{\cdot}147$
Äthylacetat	„ 761·5	„ 2·272		„ 2·227

Da die Werte A und K für Essigsäure bei 20° in der Tabelle 22 unsicher sind, so benutzen wir die Angaben von Feustel[1]). Nach diesem ist für $t = 20{\cdot}3$ $\alpha = 28{\cdot}56$. Nehmen wir ferner $\varrho_1 = 1{\cdot}05$, so berechnet sich $K = 1{\cdot}429$. Der Associationsgrad der Moleküle der flüssigen Essigsäure bis $t = 20$ ist also relativ klein. Die Doppelmoleküle mit Steigerung von t zerfallen, so dass bei $t = 260-270$ ein Minimum der Association auftritt. Was in Essigsäure bei noch höhern t vor sich geht, lässt die Tabelle 22 nicht erkennen. Nach dem Verlauf von A und K hätte man auf eine wieder auftretende Verstärkung der Association zu schliessen. Ob das wirklich stattfindet, muss dahingestellt bleiben, da wir keinen andern sich analog verhaltenden Körper kennen.

V. Berechnung von T_k aus den Angaben über die Oberflächenspannung.

Sind α_1, α_2 für zwei Temperaturen T_1, T_2 bekannt, so kann man daraus T_k nach der Formel:

$$T_k = T_2 + \frac{T_2 - T_1}{\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)^{0{\cdot}8} - 1} \tag{14}$$

unter der Bedingung $A = $ Konstanz berechnen. Alles, was früher über die analoge Formel (8) mit $\sigma = \varrho_1 - \varrho_2$ gesagt ist, findet auch hier Anwendung. Für normale Körper bekommt man auch für niedrige Temperaturen Zahlen, welche nur wenig von der wahren T_k abweichen. Für anomale Körper dagegen kann die Abweichung über 50° betragen. Werden aber Beobachtungen in der Nähe der kritischen Temperatur benutzt, so gelangt man in allen Fällen zu sehr genauen Resultaten. So berechnen wir z. B.:

Äther:

$t = 20$ und 40 $t_k = 186{\cdot}3$; $t = 170$ und 190 $t_k = 194{\cdot}5$ statt 194·4

Methylformiat:

„ 20 „ 30 „ 213·1 „ 170 „ 200 „ 212·9 „ 214·0

Methylacetat:

„ 20 „ 80 „ 254·8 „ 210 „ 240 „ 249·9 „ 250·1

[1]) Ann. d. Phys. [4] 16, 61 (1905).

Chlorkohlenstoff:

t = 20 und 80	t_k = 288·1	t = 240 und 270	t_k = 282·4 statt 283·15
		Benzol:	
„ 80 „ 90	„ 305·0	„ 240 „ 270	„ 287·7 „ 288·5
		Chlorbenzol:	
„ 150 „ 160	„ 359·0	„ 300 „ 333	„ 362·1 „ 360·0
		Methylalkohol:	
„ 20 „ 70	„ 280·7(!)	„ 200 „ 230	„ 240·1 „ 240·0
		Äthylalkohol:	
„ 20 „ 40	„ 318·4(!)	„ 210 „ 240	„ 243·1 „ 243·1
		Essigsäure [1]):	
„ 20·3 „ 40·5	„ 336·6	„ 270 „ 300	„ 320·4 „ 321·6

Dabei ist zu bemerken, dass bei gegebenen Temperaturen man überhaupt viel näher an die wahre kritische Temperatur gelangt, wenn man dieselbe mittels der Oberflächenspannung berechnet, als wenn dazu der Wert $\varrho_1 - \varrho_2$ benutzt wird. So finden wir:

Methylalkohol	20 und 70°	324·9 ($\varrho_1 - \varrho_2$)	und 280·7 (α)	statt 240·0
Äthylalkohol	20 „ 40	354·1 „	„ 318·4 „	„ 243·1

Wir berechnen noch T_k für einige Körper, für welche α bei genügend hohen t bestimmt sind.

Argon	t = — 183 und — 189	t_k = — 125·9	statt	— 117·4
Kohlenoxyd [2])	„ — 183 „ — 203	„ — 113·5 (!)	„	— 140·0
Kohlensäure	„ — 24·3 „ 20·9	„ 30·1	„	31·0
Sauerstoff	„ — 183 „ — 203	„ — 116·2	„	— 118
Stickoxydul	„ — 24 „ 19·8	„ 34·3	„	36·4
Stickstoff	„ — 183 „ — 203	„ — 146·3	„	— 146
Wasser	„ 230 „ 270	„ 388	„	365 (393)

Wie wir sehen, lässt sich T_k für normale Körper aus den Beobachtungen bei beliebiger Temperatur bis auf wenige Prozent genau ermitteln. Wir benutzen diesen Umstand, um T_k für eine Reihe von Körpern zu berechnen, für welche Ramsay und Shields α bestimmt hatten und für welche die T_k noch nicht bekannt sind. Gleichzeitig berechnen wir K nicht, da in diesem Falle K beinahe mit dem von Ramsay und Shields berechneten k zusammenfällt; es genügt daher, der Vollständigkeit halber nur k anzugeben. Ramsay und Shields haben auch versucht, aus den beobachteten Werten von α die T_k zu berechnen. Dabei benutzten sie die Formel:

[1]) α bei niedern t nach Feustel: $t = 40{\cdot}5$, $\alpha = 26{\cdot}30$; α bei höhern Temperaturen nach Ramsay und Shields (Tabelle 22).

[2]) Entweder sehr starke Änderung von K mit der Temperatur, oder die Beobachtungen zu ungenau (vgl. Argon und besonders Stickstoff).

$$U = k(T_k - T - 6).$$

In den meisten Fällen sind diese T_k von den von uns berechneten nur wenig verschieden; es kommen aber zuweilen auch grössere Differenzen vor, wie es z. B. für Chloral, Nitrobenzol und Paraldehyd der Fall ist. Die Zahlen sind mit *R.* u. *S.* bezeichnet.

t	α	U	t_k	Mittel	*R.* u. *S*	k
		53. Acetessigsaures Äthyl, $C_6H_{10}O_3$; $M = 130$.				
14·8	32·47	817·0				
46·4	29·09	748·0		390·3	395·0	2·183
		54. Äthylchlorid, C_2H_3OCl; $M = 78·4$.				
14·8	25·79	437·1				
46·2	21·20	373·0		231·2	235·0	2·040
		55. Äthylsenföl, C_2H_5NCS; $M = 87$.				
18·4	35·02	687·3				
46·0	31·49	630·2		356·8	356·7	2·068
		56. Allylsenföl, C_3H_5NCS; $M = 99$.				
18·4	31·53	670·8				
46·0	28·36	615·5		358·1	359·3	2·004
		57. Benzaldehyd, C_7H_6O; $M = 106$.				
15·5	39·19	850·6				
78·3	31·72	714·4		419·7	414·2	2·165
		58. Chinolin, C_9H_7N; $M = 129$.				
15·4	45·13	1082·0				
78·4	37·44	928·7		469·3	466·1	2·433
		59. Chloral, C_2HOCl_3; $M = 147·2$.				
19·4	24·48	518·3				
45·8	21·43	462·9		232·4 (!)	272·4	2·098
		60. Chlorameisensaures Äthyl, C_3H_5OCl; $M = 108·4$.				
15·1	26·53	551·7				
46·5	22·72	487·5		284·4	290·8	2·045
		61. Chlorschwefel, S_2Cl_2; $M = 134·8$.				
15·5	42·29					
46·3	38·00		377·6			2·195
78·3	33·81		405·0	391·3 (!)	391·3	2·063
		62. Essigsaures Anhydrid, $C_4H_6O_3$; $M = 102$.				
14·9	32·32	670·7				
46·5	28·41	603·4		336·7	335·9	2·129
		63. Guajacol, $C_7H_8O_2$; $M = 124$.				
19·6	37·35	861·0				
46·0	34·45	807·9	429·4			2·011
78·0	30·82	738·9	421·4	425·4	426·8	2·156

t	α	U	t_k	Mittel	$R.$ u. $S.$	k
64. Jodäthyl, C_2H_5J; $M = 156$.						
19·1	30·00	559·1				
46·2	26·34	502·1	291·9			2·103
78·2	22·11	432·1	287·8	290·0	286·1	2·188
65. Methylpropylketon, $C_5H_{10}O$; $M = 86$.						
16·7	25·39	558·0				
46·4	22·16	499·1	303·2			1·983
78·4	18·75	433·7	302·6	302·9	296·6	2·044
66. Merkaptan, C_2H_6S; $M = 62$.						
2·0	23·62	409·9				
16·7	21·62	379·6		211·6	206·9	2·061
67. Nickelcarbonyl, NiC_4O_4; $M = 170·6$.						
19·8	14·20	362·3				
45·9	11·37	302·1		179·9	182·8	2·307
68. Nitrobenzol, $C_6H_5O_2N$; $M = 123$.						
13·6	42·75	942·8				
78·4	34·89	798·2	475·3			2·230
156·2	26·94	646·0	494·8	485·0 (!)	442·4	1·956
69. Paraldehyd, $C_6H_{12}O_3$; $M = 132$.						
15·0	26·47	686·6				
46·5	23·42	611·9		353·1 (!)	310·5	2·371
70. Phosphoroxychlorid, $POCl_3$; $M = 153·5$.						
18·0	31·91	647·7				
46·1	28·37	588·0		331·8	329·0	2·124
71. Piperidin, $C_5H_{11}N$; $M = 85$.						
16·5	29·89	637·1				
46·4	26·43	576·8	331·8			2·017
78·4	22·75	509·3	329·5	330·6	331·4	2·062
72. Stickstoffperoxyd, N_2O_4; $M = 92$.						
1·6	29·52	515·4				
19·8	26·56	461·4		226·1	226·4	2·110
73. Sulfocyansaures Äthyl, C_3H_5SN; $M = 87$.						
17·6	35·32	687·6				
46·4	31·79	632·2	375·7			1·923
78·4	27·99	570·6	376·9	376·3	381·1	1·924
74. Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2; $M = 134·8$.						
15·9	29·01	540·9				
46·3	24·84	475·2		276·6	272·2	2·161
75. Thionylchlorid, $SOCl_2$; $M = 119·8$.						
19·8	30·80	538·6				
45·9	27·22	486·2		296·8	294·2	2·007

Wir entnehmen endlich aus Landolt-Börnsteins Tabellen noch Angaben für weitere zehn Substanzen, deren Verhalten nach den Werten von k normal zu sein scheint, und deren T_k unbekannt sind.

t	α	α^2	t_k	Mittel	k
		76. Benzophenon, $C_{13}H_{10}O$; $M = 182$.			
33·5	42·38	7·87			
89·4	36·50	7·05	533·2		2·637
173·9	28·05	5·79	534·5	533·9	2·632
		77. Diäthylanilin, $C_{10}H_{15}N$; $M = 149$.			
107·7	23·65	5·58			
210·0	14·62	3·85		438·9	2·397
		78. Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$; $M = 182$.			
108·3	27·86	6·16			
210·2	19·11	4·62		499·6	2·524
		79. Diphenylamin, $C_{12}H_{11}N$; $M = 169$.			
77·2	36·66	7·17			
180·7	26·30	5·59		520·9	2·543
		80. Durol, $C_{10}H_{14}$; $M = 134$.			
108·5	21·14	5·25			
210·2	12·88	3·57		429·2	2·139
		81. Methyläthylketon, C_4H_8O; $M = 72$.			
4·5	25·46	6·29			
41·6	21·40	5·57	289·6		1·803
74·6	17·88	4·85	288·1	288·2	1·806
		82. Pentamethylbenzol, $C_{11}H_{16}$; $M = 148$.			
108·1	23·61	5·29[1])			
207·4	15·63	4·12		459·5	1·856
		83. Phenylmethylketon, C_8H_8O; $M = 120$.			
11·5	38·62	7·66			
24·5	37·85	7·52	491·5		1·954
74·9	32·35	6·72	451·4	471·5 (!)	2·112
		84. o-Toluidin, C_7H_9N; $M = 107$.			
8·1	39·09	7·91			
108·4	28·33	6·22	449·1		2·056
208·5	18·33	4·46	448·7	448·9	2·059
		85. p-Toluidin, C_7H_9N; $M = 107$.			
107·0	27·12	6·04			
210·6	18·35	4·53		459·1	1·728

[1]) In den LB-Tabellen 8·29 — offenbar ein Druckfehler.

Bisher haben wir uns hauptsächlich mit den sich normal verhaltenden Körpern beschäftigt. Was nun die anormalen (associierenden) Körper anbetrifft, so lässt sich auch für diese ein Orientierungswert für T_k in den Fällen berechnen, wo die Association sich mit t nur wenig ändert. So haben wir z. B. bei Propionsäure in dem Temperaturintervall 16·6—79·6 eine Änderung von k nur von 1·446 bis 1·443. Wir schliessen daraus auf die angenäherte Konstanz auch von K, und tatsächlich finden wir auch für Propionsäure $t_k = 354·1$, während die wahre Zahl 337·6 ist. Von den von Ramsay und Shields untersuchten anormalen Körpern scheinen Valeriansäure, Isocapronsäure und Nitroäthan sich der Propionsäure analog zu verhalten. Wir berechnen daher t_k für diese Körper in üblicher Weise.

t	a	U	t_k	Mittel	k
86. Isocapronsäure, $C_6H_{12}O_2$; $M = 116$.					
17·0	25·97	651·3			
46·5	23·63	603·3	422·8		1·628
78·2	21·17	552·2	423·1	423·0	1·621
87. Nitroäthan, $C_2H_5O_2N$; $M = 75$.					
16·6	31·96	549·4			
46·4	28·48	500·3	351·5		1·647
79·6	24·63	444·1	349·1	350·3	1·684
88. Valeriansäure, $C_5H_{10}O_2$; $M = 102$.					
17·0	25·64	582·0			
46·5	22·86	531·0	359·0		1·73
78·2	20·04	476·6	363·4	361·2	1·72

Gewisse Schwierigkeiten bieten dagegen diejenigen anormalen Körper, bei welchen k sehr klein ist. Man ist dann nicht imstande, zu entscheiden, ob tatsächlich ein grosser Associationsgrad vorhanden ist, oder einfach K sich stark mit t ändert.

Von den sieben anormalen Körpern mit $k < 1·4$, welche man unter 52 untersuchten Substanzen findet, zeigen alle eine starke Veränderung von K mit t, so dass bei allen diesen Substanzen K viel grösser als k ausfällt. Kann dieser Umstand als eine allgemeine Regel angesehen werden, so ist für solche Körper T_k nach unserer Methode nicht zu berechnen; man würde viel zu grosse Zahlen erhalten. Man kann aber dann auf einem etwas andern Wege zum Ziele gelangen und einen angenäherten Wert für t_k finden. Die Formel (14) gibt nämlich in diesen Fällen die obere Grenze für t_k; einen genauern Wert muss man daher mittels der Formel:

$$T_k = T_2 + \frac{T_2 - T_1}{\frac{\alpha_1}{\alpha_2} - 1} \tag{15}$$

erreichen. Dass das wirklich der Fall ist, zeigen folgende Beispiele.

Äthylalkohol	$t = 20$ und 40;	$k = 1{\cdot}150$	$t_k = 260{\cdot}8$	statt	243·1
Allylalkohol	„ 14·8 „ 78·4	„ 1·393	„ 277·9	„	263·7
n-Butylalkohol	„ 17·4 „ 45·7	„ 1·364	„ 320·5	„	287·1
Methylalkohol	„ 20·0 „ 70·0	„ 1·204	„ 234·0	„	240·0
Propionitril	„ 16·8 „ 46·4	„ 1·450	„ 269·1	„	285·7
n-Propylalkohol	„ 16·4 „ 46·3	„ 1·234	„ 258·9	„	263·7
Wasser	„ 0 „ 40	„ 1·520	„ 347·4	„	365·0

Somit können wir diese Rechnungsart auch auf die übrigen vier von Ramsay und Shields untersuchten Substanzen anwenden. Wir finden:

t	α	U	t_k	Mittel	K	k
89. Ameisensäure, CH_2O_2; $M = 46$.						
16·8	37·47	424·4			1·231	
46·4	34·42	397·7	370·7		1·264	0·902
79·8	30·80	364·6	363·9	367·3	1·296	0·991
90. Isobutylalkohol, $C_4H_{10}O$; $M = 74$.						
16·2	22·78	464·5			1·678	
46·4	20·36	423·6	299·1		1·719	1·361
78·4	17·77	387·7	297·9	298·5	1·767	1·403
91. Glykol, $C_2H_6O_2$; $M = 62$.						
16·8	46·38	677·2			1·377	
46·1	43·90	648·9	528·1		1·404	1·036
78·2	40·81	611·7	502·2	515·1	1·423	1·159
92. Isopropylalkohol, C_3H_8O; $M = 60$.						
16·3	21·34	383·6			1·336	
46·3	19·17	352·0	309·7		1·370	1·053
78·3	16·83	317·2	308·4	309·1	1·410	1·087

Wie wir sehen, haben auch diese anormalen Körper bei $t > 16^0$ höchstens $M_1 = 2M$; nur bei der Ameisensäure ist vielleicht $M_1 > 2M$. Somit zeigt die Untersuchung von 92 Substanzen, dass der Grad der Association bei der reduzierten Temperatur $\tau = 0{\cdot}5$—$0{\cdot}6$ nur äusserst selten den Wert 2 übertrifft. — Zu demselben Resultate ist schon van der Waals auf ganz anderm Wege gekommen.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Formeln:

$$\varrho_1 - \varrho_2 = m\varrho_k \sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}},\ m = \text{konst.} \tag{1}$$

und: $$\frac{(\varrho_1 - \varrho_2)^3}{\varrho_1 + \varrho_2 - 2\varrho_k} = 27\,\varrho_k^2, \tag{2}$$

samt der Formel von Cailletet und Mathias:

$$\varrho_1 + \varrho_2 - 2\varrho_k = n\varrho_k\left(1 - \frac{T}{T_k}\right) = \text{konst.} \tag{3}$$

an 30 Substanzen geprüft.

2. Es wurden mittels (2) die kritischen Dichten für 32 Substanzen berechnet, für welche diese Grösse nur ungenau oder gar nicht bekannt ist (10 Körper). Die erreichte Genauigkeit beträgt etwa 1 %.

3. Es wurde gezeigt, dass die Formal:

$$T_k = T_2 + \frac{T_2 - T_1}{\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)^3 - 1},\ \sigma = \varrho_1 - \varrho_2 \tag{4}$$

bei genügend hohen Temperaturen T_k mit sehr grosser Genauigkeit berechnen lässt, und zwar für alle Körper.

4. Es wurden die Formeln:

$$\alpha = A\left(\frac{\varrho_k}{M}\right)^{2/3}\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^{5/4} T_k \tag{5}$$

und: $$\alpha\left(\frac{M}{\varrho_1 - \varrho_2}\right)^{2/3} = K\,T_k\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^{37/36} \tag{6}$$

an 43, resp. 52 Substanzen geprüft.

5. Es wurde gezeigt, dass die Formel:

$$T_k = T_2 + \frac{T_2 - T_1}{\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)^{0.8} - 1} \tag{7}$$

einen vollkommen genauen Wert für T_k für alle Körper gibt, falls nur genügend hohe T angewandt werden. Beobachtungen bei niedern T führen in den Fällen einer nahezu unveränderlichen Association zu den Zahlen für T_k, die nur wenig von dem wahren Werte abweichen.

6. In dieser Weise sind die T_k für 36 Substanzen berechnet worden, für welche diese Grösse noch unbekannt ist.

7. Für Körper mit einer stark veränderlichen Association lässt sich ein angenäherter Wert T_k nach der Formel:

$$T_k = T_2 + \frac{T_2 - T_1}{\frac{\alpha_1}{\alpha_2} - 1} \tag{8}$$

berechnen.

8. Die Formel (5) ist eine Abänderung der Formel von Eötvös, resp. von Ramsay und Shields. In den Fällen einer veränderlichen Association lässt (5) viel genauere Schlüsse über den Associationsgrad ziehen, als es nach der Formel von Eötvös möglich ist.

9. Nach (5) ergibt sich für solche Körper wie Alkohole, Essigsäure, Wasser u. a. überhaupt ein Associationsgrad, der viel kleiner ist, als er aus der Formel von Eötvös folgen würde.

10. Bei niedern Temperaturen und für nicht associierende Körper, resp. für solche mit langsam sich ändernder Association fallen K der Formel (6) und k in der Formel von Eötvös:

$$\frac{d}{dt}\,\alpha\left(\frac{M}{\varrho}\right)^{2/3} = -k$$

beinahe zusammen.

Kasan, 1909.

Zur Kenntnis der Zinkamalgame.

Von

Ernst Cohen und Katsuji Inouye.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 11. 09.)

Einleitung.

1. Einen genauen Einblick zu gewinnen in das Verhalten der Amalgame des Zinks und Kadmiums ist bekanntlich deshalb wichtig, weil diese Amalgame eine bedeutende Rolle spielen in der Praxis und Theorie unserer Normalien zur Messung elektromotorischer Kräfte (Clarksche, bzw. Westonsche Normalelemente). Während nun speziell die phasentheoretischen Untersuchungen Bijls[1] über die Kadmiumamalgame den Schlüssel geliefert haben zum richtigen Verständnis der eigentümlichen „Abweichungen", die das Westonsche Normalelement unter gewissen äussern Bedingungen aufweist, liegt eine entsprechende Untersuchung über die Zinkamalgame bisher nicht vor. Erst eine solche wird es ermöglichen, einen klaren Einblick zu gewinnen in gewisse „Störungen", die das Clarksche Normalelement aufweist, und welche die bisher angestrebte Genauigkeit in der Festlegung seiner E. K. illusorisch machen.

Während nun die betreffende ausführlichere Untersuchung noch nicht zum Abschluss gebracht ist, möchten wir hier die Untersuchungen von Kerp und Böttger[2]) sowie die von Puschin[3]) einer nähern Betrachtung unterziehen, da die von den genannten Autoren mitgeteilten Ergebnisse, insofern sie die Löslichkeit des Zinks in Quecksilber zwischen 0 und 100° betreffen, für unser Problem wichtig sind.

Vorausgenommen sei, dass sich herausgestellt hat, dass die von diesen Forschern benutzten Methoden zu Ergebnissen führen, die bei höhern Temperaturen dem Tatbestande keineswegs entsprechen, was auch insofern von Wichtigkeit sein dürfte, als auch andere Amalgame in derselben Weise von ihnen untersucht wurden.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41,** 641 (1902).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25,** 1 (1900).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **36,** 201 (1903); **39,** 259 (1904).

A. Die Untersuchungen von Kerp und Böttger.

2. Die Resultate der Löslichkeitsbestimmungen dieser Forscher sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.

Temperatur	Konzentration der flüssigen Amalgame % *Zn*[1])	Löslichkeit in Quecksilber % *Zn*[2])
0°	1·59	1·62
25	2·10	2·15
46·5	2·94	3·03
56	3·09	3·20
64·5	3·33	3·44
81·5	4·87	5·12
89·5	3·74 bzw. 3·94	—
99	4·52	—

3. Zu diesen Zahlen bemerken sie selbst: „Betrachtet man zunächst die für die flüssigen Amalgame mitgeteilten Zahlen, so kann man die Übereinstimmung der innerhalb der einzelnen Versuchsreihen erhaltenen Werte bis zu jener bei 89·5° als eine hinreichende bezeichnen. Danach nimmt die Löslichkeit des Zinks in Quecksilber bis 81·5° mit steigender Temperatur zu. Bei 89·5° sowie bei 99° wurden dagegen für die Löslichkeit geringere Werte gefunden wie bei 81·5°. Vorläufig muss es jedoch dahingestellt bleiben, ob diese Zahlen den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen; sie werden einer Nachprüfung zu unterziehen sein." Während sie also die Bestimmungen oberhalb 81·5° als unsicher ausschalten, betrachten sie die zwischen 0 und 81·5° als richtig.

B. Eigene Löslichkeitsbestimmungen.

4. Wir wiederholten zunächst die Bestimmungen bei höhern Temperaturen genau nach demselben Verfahren, das sie mit folgenden Worten beschreiben[3]): „Bei den Versuchen bis 40° dienten kleine Präparatengläser, welche durch Gummistopfen und Gummikappen wasserdicht verschliessbar waren, bei Temperaturen über 40° Probierröhrchen von etwas stärkerem Glase, welche nach der Beschickung zugeschmolzen wurden. Die Beschickung bestand in den meisten Fällen aus festem Amalgam und Quecksilber in entsprechenden Verhältnissen, einige Male jedoch aus übersättigten Lösungen, welche durch Zusammenschmelzen des festen Amalgams mit Quecksilber in bestimmten Mengen hergestellt

---

[1]) d. h. g *Zn* in 100 g des flüssigen Amalgams.

[2]) d. d. g *Zn* in 100 g Quecksilber.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **17**, 289. 291 (1898).

waren und noch warm in die Gläser eingefüllt wurden. Nach dem Schütteln in geeignetem Thermostaten wurde folgenderweise verfahren: Das Amalgamgemisch wird in einem aus Porzellan gefertigten Goochschen Tiegel, dessen durchlöcherter Boden mit einem gut passenden Lederscheibchen bedeckt ist, mittels der Wasserstrahlluftpumpe abgesaugt. Das Gläschen wird geöffnet, eventuell durch Anfeilen und Absprengen der obern Kuppe, während sich der untere Teil desselben mit dem Amalgamgemisch in dem Wasserbad befindet, was bei einiger Übung keine Schwierigkeiten macht, der Inhalt sofort in den bereitstehenden und im Trockenkasten vorher auf die entsprechende Temperatur erwärmten Goochschen Tiegel gegeben und dieser mit der Pumpe in Verbindung gebracht. Der bei weitem grösste Teil der Mutterlauge geht mit grosser Schnelligkeit durch und wird zweckmässig gleich in einem Präparatenglas aufgefangen. Alles vollzieht sich so schnell, dass eine nennenswerte Änderung der Temperatur kaum eintreten kann. Zur Analyse[1]) wird das flüssige Amalgam mittels konzentrierter Salzsäure, von welcher es in der Kälte langsam, beim Erwärmen auf dem Wasserbade aber leicht angegriffen wird, zersetzt, die entstandene Chlorzinklösung abfiltriert und das zurückgebliebene Quecksilber nacheinander mit Wasser, Alkohol und Äther behandelt, bei 40 bis 50° eine halbe Stunde lang getrocknet und gewogen."

Durch Kontrollanalysen überzeugten sich die Autoren von der Brauchbarkeit der benutzten analytischen Methoden; auch wurde festgestellt, dass das Trocknen des Quecksilbers in der beschriebenen Art und Weise keinen nennenswerten Fehler einführte.

Wie gesagt, arbeiteten wir zunächst nach diesem Verfahren, indes mit einer geringen Änderung. Wir erhielten nämlich sofort den Eindruck, dass die Auffassung: „Alles vollzieht sich so schnell, dass eine nennenswerte Änderung der Temperatur kaum eintreten kann", speziell bei höhern Temperaturen, den Tatsachen nicht entspricht. Deshalb wurde der Goochsche Tiegel während des Filtrierens in einem Wasserbade von entsprechender Temperatur erwärmt.

So wurden folgende Werte gefunden (Tabelle 2):

Tabelle 2.

Temperatur	Schüttelzeit in Stunden	Löslichkeit des *Zn*. g *Zn* in 100 g Quecksilber.
99·6°	16	a. 5·95
		b. 6·09
99·6	24	a. 4·91
		b. 4·97

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 54 (1900).

Temperatur	Schüttelzeit in Stunden	Löslichkeit des *Zn*. g *Zn* in 100 g Quecksilber.
99·6	24	a. 4·96
		b. 5·00
89·5	7	a. 5·16
		b. 5·19
89·5	22	a. 4·39
		b. 4·34

Das flüssige Amalgam wurde stets in zwei Portionen, *a* und *b*, dem Apparate entnommen; sie wurden jede für sich der Analyse unterworfen. Auch bei tiefern Temperaturen wurden derartige, ganz unbrauchbare Resultate erhalten; sie wiesen darauf hin, dass dem benutzten Verfahren gewisse gröbere Fehler anhafteten. Es stellte sich alsbald heraus, dass auch bei tiefern Temperaturen die Temperatur des Amalgams beim Herausnehmen aus dem Glasrohr und den nachfolgenden Manipulationen sich dermassen ändert, dass eine beträchtliche Verschiebung des Gleichgewichtes eintritt. Wie die folgenden Versuchsreihen dartun werden, ist auch in sämtlichen Versuchen von Kerp und Böttger speziell oberhalb 50° diese Verschiebung eingetreten, so dass den betreffenden Zahlen keine reelle Bedeutung beigelegt werden kann.

5. Die beschriebenen Erfahrungen stellten es uns zunächst zur Aufgabe, die Versuchstechnik dahin abzuändern, dass auch bei den höchsten Temperaturen während des Entleerens des Apparates eine Verschiebung des Gleichgewichtes in den betreffenden Lösungen nicht eintreten konnte. Das schliesslich befolgte Verfahren gestaltete sich folgenderweise: In ein etwa 12 ccm haltendes zylindrisches Glasgefäss *D* (Fig. 1) wurden abgewogene Mengen Quecksilber und Zink gegeben. Wir arbeiteten mit einem Präparate „Zink Kahlbaum", in dem sich fremde Metalle nicht nachweisen liessen. Das Metall wurde in sehr dünnes Blech ausgewalzt und sodann in äusserst kleine Stücke zerschnitten. Das benutzte Quecksilber wurde zunächst auf chemischem Wege gereinigt und dann zweimal im Vakuum destilliert nach dem von Hulett[1]) beschriebenen Verfahren. Man stellt nun das Gefäss *D* in ein Körbchen *EE* aus Messing, das einen seitlich angebrachten Messingstab *FF* trägt. Nunmehr wird auf *D* ein Blatt Gummi *G* gelegt, hierauf eine Glasplatte *H*; diese bedeckt man mit der Messingplatte *K* und stellt nun das Ganze in das Messinggestell *ABBA*. Mittels der Schraube *C* wird der Verschluss auf *D* fest aufgedrückt. Den ganzen Apparat bringt man nun auf die horizontale Achse eines Thermostaten, der von einer mittels

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 611 (1900).

Stopfbüchsen gedichteten horizontalen Achse durchsetzt wird. Diese wird von einem Heinricischen Heissluftmotor in Rotation gebracht. Der Thermostat wird, speziell bei höhern Temperaturen, mit einem Deckel abgeschlossen und ist durch Filz gegen Wärmeverlust geschützt. Die Temperatur wurde auf 0·1°, bei den höchsten Temperaturen auf 0·2° konstant erhalten. Wir verwendeten dazu einen Quecksilberregulator mit sehr grossem Quecksilbergefäss.

Ist das Schütteln beendet, so dreht man die Schraube *C* zurück und hängt *DEFF* bei *F* in ein Stativ. Bei diesen Manipulationen

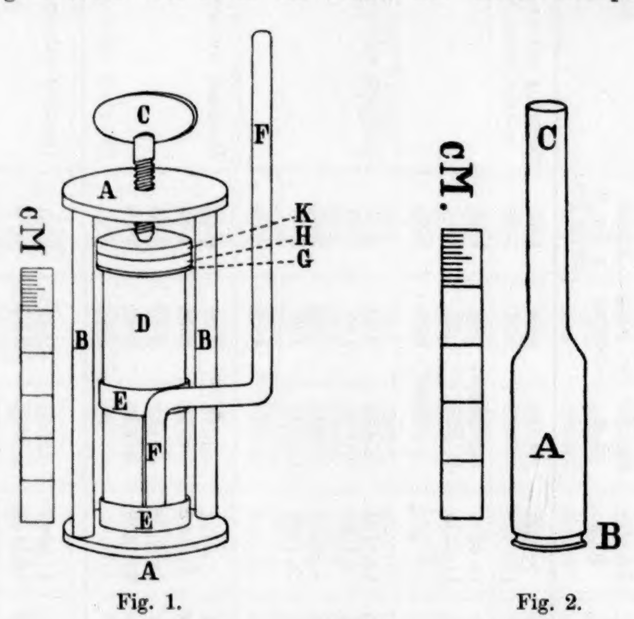


Fig. 1.

Fig. 2.

bleibt *D* bis zum Rande im Wasser des Thermostaten untergetaucht. Zum Entnehmen der Proben für die Analyse wird nun folgenderweise verfahren: Man zieht über die untere Mündung *B* der kleinen Pipette (Fig. 2) ein Stück Waschleder: Die Einschnürung der Pipette ist abgeschliffen; das Waschleder wird mittels eines Bindfadens darüber gebunden. Nachdem die Pipette bei *C* mit der Luftpumpe in Verbindung gebracht ist, erwärmt man sie mittels einer kleinen Flamme, taucht sie dann in *D* ein und zieht sie, nachdem die Lösung in *A* gesaugt ist, schnell heraus. Man zerschneidet mit einer Schere das Waschleder und giesst die Lösung in ein Wägefläschchen, das bereit gehalten wurde. In dieser Weise gelingt es leicht, die Lösung in *A* ganz flüssig zu halten und dieselbe, ohne dass eine Verschiebung des Gleichgewichtes

Tabelle 3.

Versuchs-Nr.	Temperatur	Versuchsdauer in Stunden	Eingewogen Hg in g	Eingewogen Zn in g	Analysierte Lösung in g	Gewicht des Hg in g	Gewicht des Zn in g	g Zn in 100 g Lösung	Löslichkeit des Zinks. g Zn in 100 g Hg	Bemerkungen
1	0·3°	5	50	2	7·1068	7·0056	0·1012	1·42	1·44	Zunächst während 15 St. bei 20° geschüttelt, sodann über Nacht bei 18° gehalten.
					18·8822	18·6253	0·2569	1·36	1·38	
2	0·3°	11	50	2	19·6869	19·4203	0·2666	1·35	1·37	
					11·7801	11·6205	0·1596	1·35	1·37	
							Mittel	**1·37**	**1·39**	
3	19·9°	5	50	2	17·4590	17·1103	0·3487	2·00	2·04	Zunächst während 25 St. bei 30° geschüttelt.
					3·1684	3·1053	0·0631	1·99	2·03	
4	19·9°	14	50	2	10·2296	10·0260	0·2036	1·99	2·03	
					15·4742	15·1663	0·3079	1·99	2·03	
							Mittel	**1·99**	**2·03**	
5	30·0°	5	50	2	7·1910	7·0192	0·1718	2·39	2·45	Zunächst während 5 St. bei 40° geschüttelt.
					8·9063	8·6947	0·2116	2·38	2·43	
6	30·0°	13	50	2	6·0830	5·9369	0·1461	2·40	2·46	
					24·3474	23·7656	0·5818	2·39	2·45	
							Mittel	**2·39**	**2·45**	
7	39·95°	5	50	3	12·2407	11·8897	0·3510	2·87	2·95	Zunächst während 52 St. bei 50° geschüttelt.
					13·4972	13·1105	0·3867	2·86	2·95	
8	39·95°	14	50	2	9·4445	9·1747	0·2698	2·86	2·94	
					9·1113	8·8509	0·2604	2·86	2·94	
							Mittel	**2·86**	**2·95**	

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Versuchs-Nr.	Temperatur	Versuchsdauer in Stunden	Eingewogen *Hg* in g	Eingewogen *Zn* in g	Analysierte Lösung in g	Gewicht des *Hg* in g	Gewicht des *Zn* in g	g *Zn* in 100 g Lösung	Löslichkeit des Zinks. g *Zn* in 100 g *Hg*	Bemerkungen
9	50·0°	16	50	3·5	20·8708	20·1663	0·7045	3·37	3·49	Zunächst während 29 St. bei 65° geschüttelt.
					3·1435	3·0367	0·1068	3·40	3·52	
10	50·0°	5	50	3	8·1440	7·8733	0·2707	3·32	3·44	
					14·7985	14·2932	0·5053	3·41	3·53	
							Mittel	**3·37**	**3·49**	
11	64·75°	5	50	5	18·9567	18·1229	0·8338	4·40	4·60	
					1·6154	1·5446	0·0708	4·38	4·58	
12	64·75°	3	50	3·5	4·6414	4·4439	0·1975	4·25	4·44	
					9·1786	8·7928	0·3858	4·20	4·39	
13	64·75°	3½	50	3·5	2·4502	2·3458	0·1044	4·26	4·45	Zunächst bei 100° das Zink vollständig in Lösung gebracht.
					19·2190	18·4232	0·7958	4·14	4·32	
14	64·75°	3	50	3·2	6·5741	6·2919	0·2822	4·29	4·48	
					16·8528	16·1307	0·7221	4·28	4·47	
							Mittel	**4·28**	**4·47**	
15	80·1°	19	70	5	5·4970	5·1933	0·3037	5·52	5·84	
					10·5486	9·9880	0·5606	5·31	5·61	
16	80·1°	26	70	5	10·5356	9·9689	0·5667	5·37	5·68	
					4·2623	4·0330	0·2293	5·37	5·68	
17	80·1°	5	70	5	6·7020	6·3436	0·3584	5·35	5·64	
					3·1923	3·0214	0·1710	5·36	5·65	
18	80·1°	2	70	5	5·9530	5·6337	0·3193	5·36	5·66	
					4·4060	4·1742	0·2318	5·26	6·55	
							Mittel	**5·36**	**5·66**	

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Versuchs-Nr.	Temperatur	Versuchsdauer in Stunden	Eingewogen Hg in g	Eingewogen Zn in g	Analysierte Lösung in g	Gewicht des Hg in g	Gewicht des Zn in g	g Zn in 100 g Lösung	Löslichkeit des Zinks. g Zn in 100 g Hg	Bemerkungen
19	89·5°	2	70	5	8·7941	8·2429	0·5512	6·26	6·68	
					2·8580	2·6853	0·1727	6·04	6·43	
20	89·5°	21	70	5	20·5615	19·3036	1·2579	6·11	6·51	
					11·7117	10·9976	0·7141	6·09	6·49	
21	89·5°	8½	70	5	12·8606	12·0642	0·7964	6·19	6·60	
					13·2678	12·4587	0·8091	6·10	6·49	
22	89·5°	4	70	5	9·1624	8·6102	0·5522	6·02	6·41	
					5·1542	4·8428	0·3114	6·04	6·43	
							Mittel	**6·10**	**6·50**	
23	94·8°	3	70	5	2·1491	2·0092	0·1399	6·51	6·96	
					7·2596	6·7837	0·4759	6·55	7·01	
24	94·8°	4½	50	5	8·3134	7·7735	0·5399	6·49	6·94	
					15·3617	14·3405	1·0212	6·64	7·12	
25	94·8°	4	50	5	19·4163	18·1373	1·2790	6·58	7·05	
					7·5800	7·0724	0·5076	6·69	7·17	
							Mittel	**6·59**	**7·04**	
26	99·6°	3	50	5	17·4716	16·2493	1·2223	7·00	7·52	
27	99·6°	6	50	5	9·0750	8·4546	0·6204	6·83	7·33	
28	99·6°	3½	50	5	15·7034	14·5783	1·1251	7·16	7·71	
					7·3693	6·8415	0·5278	7·17	7·71	
							Mittel	**7·04**	**7·57**	

einträte, in das Wägefläschchen zu bringen. Die vorzügliche Übereinstimmung, die bei den Versuchen unter wechselnden Bedingungen erhalten wurde, liefert dafür den Beweis.

6. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Man ersieht daraus, dass bei gegebener Temperatur das Gleichgewicht stets dasselbe ist, unabhängig von der Art und Weise, in der die Sättigung erreicht wurde, unabhängig auch von der Versuchsdauer.

7. Die erhaltenen Mittelwerte sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Temperatur	Zusammensetzung des flüssigen Amalgams. g *Zn* auf 100 g Amalgam	Löslichkeit des Zinks. *Zn* auf 100 g *Hg*
0·3°	1·37	1·39
19·9	1·99	2·03
30·0	2·39	2·45
39·95	2·86	2·95
50·0	3·37	3·49
64·75	4·28	4·47
80·1	5·36	5·66
89·5	6·10	6·50
94·8	6·59	7·04
99·6	7·04	7·57

Fig. 3.

In Fig. 3 sind die Zahlenwerte der dritten Kolumne graphisch aufgetragen worden. Zum Vergleich sind die Versuche von Kerp und Böttger in dem gestrichelten Kurvenzuge angegeben worden.

Man ersieht daraus ohne weiteres, dass bei höhern Temperaturen (von etwa 40° an) die von Kerp und Böttger erhaltenen Werte bedeutend von den unsern abweichen, und dass von einer Löslichkeitsabnahme oberhalb 81·5°, welche ja auch schon von Kerp und Böttger als unsicher betrachtet wurde, nicht die Rede ist.

8. Dennoch möchten wir betonen, dass unsere scheinbar so glatt verlaufende Löslichkeitskurve den Tatbestand nicht in voller Schärfe wiedergibt: elektromotorische sowie auch dilatometrische Messungen, über die später in anderem Zusammenhang berichtet werden soll, haben ergeben, dass noch eine Komplikation vorliegt. Die Genauigkeit der Löslichkeitsbestimmungen genügt indes nicht, um diese in der Löslichkeitskurve zum Ausdruck zu bringen.

Auf die Bedeutung dieser Komplikation nach verschiedenen Richtungen, auch im Zusammenhang mit der E. K. des Clarkschen Normalelementes werden wir später zurückkommen.

C. Die Untersuchungen von Puschin.

9. Schliesslich möchten wir noch betonen, dass zwischen unsern Bestimmungen und denen von Puschin[1]) ganz erhebliche Unterschiede vorliegen. Puschin ermittelte die Schmelzkurve (Erstarrungskurve) des Systems Zink—Quecksilber auf thermischem Wege. Die von ihm gefundenen Zahlenwerte, die in das auch von uns untersuchte Gebiet fallen, sind in Tabelle 5 eingetragen.

Tabelle 5.

Gehalt an *Hg* in Atomprozenten	Temperatur bei beginnender Kristallisation nach *Puschin*	Temperatur bei beginnender Kristallisation nach *Cohen* und *Inouye*
94·3	± 13°	20°
91·6	± 36	42
89·4	51·5	56
85·8	72·0	76·5
82·0	88·25	96·5

Da die Bestimmung der Löslichkeit ein genaueres Verfahren ist, als das von Puschin benutzte, glauben wir, den von uns erhaltenen Zahlen mehr Wert beilegen zu dürfen. Damit erhebt sich von selbst die Frage, ob die von Puschin an andern Amalgamen ausgeführten Bestimmungen nicht gleichfalls einer entsprechenden Revision bedürfen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **36**, 201 (1903); **39**, 259 (1904).

Zusammenfassung.

1. Im Zusammenhang mit später mitzuteilenden Untersuchungen über die Clarksche Normalkette wurden die bis dahin in der Literatur vorliegenden Untersuchungen über die Zinkamalgame einer eingehenden Betrachtung unterzogen. Dabei stellte sich heraus, dass das von Kerp und Böttger benutzte Verfahren zur Bestimmung der Löslichkeit des Zinks in Quecksilber, namentlich bei höhern Temperaturen, zu grössern Fehlern Anlass gibt.

2. Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das diese Fehler umgeht.

3. Nach dieser Methode wurde die Löslichkeitskurve des Zinks in Quecksilber im Temperaturintervall 0 bis 100° festgelegt.

4. Es wurde nachgewiesen, dass die Resultate der von Puschin in diesem Intervall ausgeführten Bestimmungen gleichfalls den Tatsachen nicht entsprechen.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
September 1909.

Die spezifische Wärme der Lösungen.

Von

W. F. Magie.

(Eingegangen am 2. 1. 10.)

Die in dieser Zeitschrift [**65,** 727 (1908)] erschienene Arbeit von A. Bakowski: Beitrag zur Berechnung der spezifischen Wärmen von Lösungen, macht es mir zur Notwendigkeit, die Aufmerksamkeit derjenigen, die sich für diesen Gegenstand interessieren, auf eine Arbeit zu lenken, die ich in Physical Review **25,** Nr. 3, Sept. 1907, veröffentlicht habe. Dort werden die spezifischen Wärmen der Lösungen von Elektrolyten unter dem gleichen Gesichtspunkt behandelt, wie in der Arbeit von Herrn Bakowski. Es ist dort eine Formel entwickelt worden, welche die spezifischen Wärmen als Funktion des Dissociationsgrades darstellt, und ihre Anwendbarkeit findet sich an vielen Beispielen nachgewiesen.

Offenbar ist diese Abhandlung Herrn Bakowski nicht zur Kenntnis gekommen, vielleicht weil die Zeitschrift, in der sie erschien, nicht eben oft Arbeiten aus dem Gebiete der physikalischen Chemie bringt.

Princeton University.

Bemerkung zu der Arbeit des Herrn J. v. Zawidzki: „Über die Mannigfaltigkeit der Gestalten der Partial- und Totaldampfdruckkurven binärer Flüssigkeitsgemische.“

Von

Emil Bose.

(Eingegangen am 23. 12. 09.)

Wenn ich mir im folgenden erlaube, darauf hinzuweisen, dass in der im ersten Jubelbande für S. Arrhenius erschienenen Arbeit[1]) des Herrn v. Zawidzki sich einige bedenkliche Fehler befinden, so geschieht das hauptsächlich, weil mir der ganze von Herrn v. Zawidzki in dieser Publikation eingenommene Standpunkt zu einseitig und gerade infolgedessen unfruchtbar erscheint. Diese Einseitigkeit ist meines Erachtens in erster Linie darauf zurückzuführen, dass Herr v. Zawidzki der neuern Literatur über die Fragen der Partial- uud Totaldampfdruckkurven binärer Gemische nicht die nötige Aufmerksamkeit gewidmet hat. Es wäre sonst ganz unmöglich, dass der genannte Autor die lange Reihe der von ihm zitierten neuern Arbeiten en bloc mit dem kurzen Satze abtut[2]): „Inzwischen sind zahlreiche neue Untersuchungen und Betrachtungen über dasselbe Problem von verschiedenen Seiten veröffentlicht worden, in denen sich manche der von mir gemachten Ansätze entwickelt und ausführlicher begründet wiederfinden.“ Diejenigen immerhin recht zahlreichen neuen Resultate jener neuern Arbeiten, die sich nicht als eine ausführliche Begründung und Entwicklung der von Herrn v. Zawidzki gemachten Ansätze charakterisieren, scheinen ihm ganz entgangen zu sein.

Es ist hier nicht meine Absicht, Punkt für Punkt Herrn v. Zawidzki auf die ihm entgangenen Einzelheiten aufmerksam zu machen, ich knüpfe nur an einige Hauptresultate an, die mir der Kern dessen zu sein scheint, was Herrn v. Zawidzki entgangen ist.

S. 638 seiner Arbeit schreibt Herr v. Zawidzki:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 630 (1909).

[2]) Loc. cit. S. 630.

„Als allgemeine Auflösung der partiellen Differentialgleichung:

$$\frac{d\ln p_1}{d\ln x_1} = \frac{d\ln p_2}{d\ln(1-x_1)}, \tag{1}$$

hatte Margules folgende zwei Funktionen aufgestellt:

$$\left.\begin{aligned} p_1 &= P_1 x_1^{\alpha_0} e^{\alpha_1(1-x_1) + \frac{\alpha_2}{2}(1-x_1)^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x_1)^3 + \cdots} \\ p_2 &= P_2 (1-x_1)^{\beta_0} e^{\beta_1 x_1 + \frac{\beta_2}{2} x_1^2 + \frac{\beta_3}{3} x_1^3 + \cdots} \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

in denen $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots.$ und $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3 \ldots.$ konstante Koeffizienten bedeuten."

Dieser Satz enthält nicht weniger als zwei fundamentale Fehler.

1. Die obige Differentialgleichung ist überhaupt keine partielle Differentialgleichung, sondern eine totale, denn sie erhält nur eine unabhängig variable, nämlich x_1, und auch Herr v. Zawidski wird sich durch die Umformung derselben:

$$x \frac{d\ln p_1}{dx} = -(1-x) \frac{d\ln p_2}{dx}$$

davon überzeugen.

2. Die Margulesschen Lösungsfunktionen (2) bilden überhaupt garnicht die „allgemeine Auflösung" der Differentialgleichung (1), da die letztere ein unbestimmtes Problem darstellt, vergleichbar einer Gleichung mit zwei Unbekannten, von deren Auflösung erst dann die Rede sein kann, wenn eine zweite Gleichung zwischen den beiden Unbekannten oder ein bestimmter Wert einer derselben bekannt ist.

Gleichung (1) enthält nämlich zwei unbekannte Funktionen $p_1 = f_1(x)$ und $p_2 = f_2(x)$, von denen die eine völlig willkürlich gewählt werden kann, und die andere dann jeweils aus der durch Einsetzen der beliebig gewählten Funktion in die Gleichung (1) resultierenden Differentialgleichung durch Integration ermittelt werden muss.

Ist z. B. $F(x)$ eine völlig beliebige Funktion von x, so bilden:

$$F(x) \text{ und } \Phi(x) = e^{-\int \frac{x}{1-x} \frac{F'(x)}{F(x)} dx}$$

ein Funktionspaar, welches die Duhem-Margulessche Differentialgleichung befriedigt.

Von einer allgemeinen Auflösung der Gleichung (1) könnte demnach erst dann die Rede sein, wenn der mathematische Nachweis erbracht wäre, dass jede beliebige Funktion $F(x)$ darstellbar sei in Form der Margulesschen Lösungsfunktionen (2) mit Hilfe von unendlichen Reihen im Exponenten.

Weder Herr v. Zawidzki, noch Herr Margules hat aber diesen Beweis erbracht, letzterer indessen auch meines Wissens nirgends die Allgemeinheit der von ihm gegebenen Lösungsfunktionen behauptet.

Aber auch gesetzt den Fall, es liesse sich beweisen, dass bei genügender Länge der Reihenentwicklung im Exponenten der Funktionen (2) jede beliebige Funktion von x mit beliebiger Annäherung darstellbar wäre, so wäre darum noch keineswegs gesagt, dass es nun auch immer praktisch sein müsse, diese Entwicklung anzuwenden, vielmehr würde dieselbe eventuell eine grosse Komplikation bedeuten und andere Funktionen in geschlossener Form mit wenigen Zahlkoeffizienten ihr sehr weitgehend überlegen sein können.

Damit ist die Einseitigkeit der Betrachtungen des Herrn v. Zawidzki nachgewiesen, eine Einseitigkeit, die um so weniger verständlich erscheint, als ich in der Herrn v. Zawidzki bekannten Arbeit auf die Notwendigkeit der Aufsuchung anderer Lösungsfunktionen der Duhem-Margulesschen Gleichung (1) ausdrücklich und wiederholt[1]) hingewiesen habe.

Die Unzulänglichkeit der Margulesschen Lösungsfunktionen mit wenigen Koeffizienten beweist schon die Tatsache, dass eigene Versuche des Herrn v. Zawidzki, mit seinen eigenen Margulesschen Koeffizienten dargestellt, einen ausgeprägten Gang zwischen Rechnung und Beobachtung erkennen lassen, der fast völlig verschwindet, wenn man das graphische Zerlegungsverfahren der Totaldruckkurve anwendet, das Herr Arthur Marshall[2]) einerseits, der Verfasser[3]) andererseits unabhängig voneinander gefunden haben. Hätte sich Herr v. Zawidzki der Mühe unterzogen, die Tabellen 7—10 meiner Abhandlung: „Zur Thermodynamik der binären Flüssigkeiten“[4]), eingehend zu betrachten, so würde er vielleicht weniger utopistische Hoffnungen hegen bezüglich einer Stöchiometrie der Dampfdruckbeziehungen binärer Gemische, als es bislang der Fall ist. Meine ganze Abhandlung ist auch in ihrem auf die Mischungswärmen bezüglichen Teil eigentlich nur eine fortgesetzte Reihe teils auf experimenteller, teils auf rein mathematischer Praxis beruhender Beweise für die Unzulänglichkeit der Margulesschen Lösungsfunktionen. So folgen z. B. aus den Margulesschen Integralen auf rein thermodynamischem Wege Formeln für die Mischungswärme-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 458—485, siehe z. B. S. 474, 478, 480, 484, (1909).

[2]) Trans. Chem. Soc. **89**, 1350 (1906).

[3]) Physik. Zeitschr. **8**, 353 (1907).

[4]) Loc. cit.

isothermen, welche auch bei Bestimmung von vier Konstanten auf dem Wege der Methode der kleinsten Quadrate noch einen typischen, sich stets wiederholenden Gang gegen die Beobachtungen aufweisen. Dieses ungenügende Anpassungsvermögen hat seinen mathematischen Grund grösstenteils darin, dass die Margulesschen Lösungsfunktionen thermodynamisch direkt fehlerhafte Konsequenzen liefern, indem sie nämlich für die Verdünnungswärmen bei unendlicher Verdünnung nicht zu einem endlichen Grenzwerte, sondern stets zu dem Wert $+\infty$ oder $-\infty$ führen. Damit ist gezeigt, dass die völlig einseitige Betrachtungsweise des Herrn v. Zawidzki auch eine direkt unfruchtbare ist, da ihre weitern Konsequenzen sich mit tatsächlichen Verhältnissen im Widerspruch befinden. Die Zahlwerte der Koeffizienten α_2, α_3 in der Margulesschen Differentialgleichung, von deren Kenntnis Herr v. Zawidzki eine Stöchiometrie der Dampfdruckbeziehungen binärer Gemische erhofft, müssen infolgedessen für jegliche Theorie wertlos sein.

Für die Aufsuchung und Einteilung der Kurvenformen, die Herr v. Zawidzki als ein Hauptresultat seiner Arbeit betrachtet, wäre mindestens ebenso geeignet wie die Gleichungen (2) die graphische Zerlegung des Totaldampfdruckverlaufes gewesen, zumal sie keinerlei einschränkende Voraussetzungen über die Gleichungen der Partialdruckkurven benötigt, die die Einseitigkeit und damit die Unfruchtbarkeit der Zawidzkischen Betrachtungen zur Folge gehabt haben. Ich kann nur nochmals darauf hinweisen, dass das systematische Aufsuchen weiterer für die Anpassung an das Beobachtungsmaterial geeigneter Lösungsfunktionen der Duhem-Margulesschen Differentialgleichung mir zwar eine nicht ganz leichte, aber dafür bei weitem die wichtigste Aufgabe auf diesem Gebiet zu sein scheint, eine Aufgabe, der ich mich selbst gern widmen würde, wenn nicht die Neueinrichtung eines modernen Physikinstitutes und andere Arbeiten mich überreich in Anspruch nähmen.

La Plata (Argentinien), Physikalisches Institut der National-Universität.
November 1909.

Über kristallinisch-flüssige Phasen bei den Monohalogeniden des Thalliums und Silbers.

Von

H. Stoltzenberg und M. E. Huth.

(Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 11. 09.)

Jodsilber ist einer der ersten Körper, an denen O. Lehmann das Vorhandensein isotrop flüssiger Kristalle nachgewiesen hat, nachdem bereits vordem Rodwell den doppelten Schmelzpunkt und die Polymorphie des Salzes entdeckt hatte. Bereits im Jahre 1884 beschreibt Lehmann in seiner „Molekularphysik" die Erscheinungen des Salzes beim Erwärmen ausführlich. Über die Polymorphie von Brom- und Chlorsilber hat er in dem genannten Werke sowie später B. Gossner[1]) Beobachtungen angestellt. Beide Forscher haben an den Salzen kristallinisch-flüssige Formen nicht beobachtet. Über polymorphe Formen bei Chlor-, Brom- und Jodthallium hat bisher nur B. Gossner in der erwähnten Abhandlung Untersuchungen veröffentlicht. Nach seinen Angaben sind Jodthallium wie Jodsilber dimorph, das erste regulär und rhombisch, das letztere regulär und hexagonal, während die Chloride und Bromide beider Elemente nur regulär kristallisieren. Das Vorhandensein einer flüssig-kristallinischen Form wurde auch hier nicht nachgewiesen.

Wir gingen bei unserer Untersuchung vom Jodthallium aus, wiesen nach, dass die kristallinisch-flüssige Form der des Jodsilbers aufs schärfste entspricht, und fanden hierauf die gleichen Erscheinungen bei den Bromiden und Chloriden des Thalliums und Silbers.

Die Erscheinungen, die beim Aufschmelzen der verschiedenen Salze wie beim Erkalten der amorphen Schmelzen entstehen, sind einander sehr ähnlich. Auf die amorphe Schmelze folgt beim Abkühlen die enantiotrop kristallinisch-flüssige Phase, die innerhalb geringer Temperaturgrenzen ohne äusseres Merkmal zäh und dann fest wird. Bei Chlor- und Bromthallium wie Bromsilber — nicht beim Chlorsilber — lässt sich ein Übergangspunkt dieser anfangs flüssigen, dann festen,

[1]) Zeitschr. f. Kristallographie 38, 10 (1904).

regulär kristallisierenden Phase in eine zweite feste, reguläre erkennen. Die regulären Phasen von Chlor- und Bromthallium und Chlor- und Bromsilber werden beim Abkühlen bis auf Zimmertemperatur deutlich anisotrop. Da auch die regulären Formen von Jodsilber und Jodthallium beim Abkühlen unter den Übergangspunkt in die hexagonale, bzw. rhombische Modifikation anisotrope Streifung zeigen, so liegt die Vermutung nahe, dass auch die Bromide und Chloride bei tiefer Temperatur in anisotropen Formen aufzutreten vermögen.

Den Nachweis des Vorhandenseins einer kristallinisch-flüssigen Phase haben wir in zweierlei Weise geführt:

1. bleiben kleine Staubteilchen, die in der amorphen Schmelze herumschwimmen, auch in der kristallinisch-flüssigen Phase längere Zeit beweglich, sie schwimmen aus einer Form in die andere hinüber und werden durch den Saum in keiner Weise gestört.

2. ist die Art des Wachstums kennzeichnend. In den weitaus meisten Fällen wachsen kleine Bäumchen wie beim Salmiak in die amorphe Phase hinein, während sich die kristallinische Flüssigkeit hinter dem kristallinisch erscheinenden Saum wieder zum scheinbar gestaltlosen Tropfen zusammenzieht. Besonders deutlich zeigt sich diese Erscheinung beim Bromthallium. Auch dann, wenn eine beträchtliche Unterkühlung noch nicht vorliegen kann, wächst die kristallinisch-flüssige Phase aus der amorphen Schmelze sehr schnell in fein gefiederten Kristallbäumchen. Die deutliche Struktur dieser kristallisierten Phase verschwindet alsbald, die Ästchen verschwimmen, und man erkennt das Bestreben der Masse, zu zerlaufen, selbst wenn die Temperatur im steten Sinken begriffen ist. Schliesslich bleiben nur einzelne Schlieren, die die verschiedenen Bäumchen gegeneiannder abgegrenzt haben, zurück. Während bei den Kristallisationen regulärer Salze aus der amorphen Schmelze die Kristallspitzen- und -spiesse gewöhnlich um so schöner ausgebildet sind, je langsamer die Abkühlung erfolgt, zeigen sich bei den von uns beobachteten Salzen gerade umgekehrte Erscheinungen. Hat man bis zur amorphen Schmelze erhitzt und entfernt das Flämmchen oder dreht es beträchtlich kleiner, so schiesst die nächste Phase in langen, breiten Kristallspiessen über das Gesichtsfeld. Dreht man aber das Flämmchen nur wenig herunter, so dass die zweite Phase sehr langsam vorschreitet, so ist von irgend einem kristallinischen Wachstum nicht das geringste zu bemerken, nur einzelne Schlieren laufen in der Richtung des Wachstums nebeneinander her.

Wie erklärt sich dies Verhalten, das allen bisherigen Beobachtungen beim Wachstum von Kristallen zu widersprechen scheint?

Bei dem Entstehen der regulären kristallinischen Flüssigkeiten nehmen die in der amorphen Schmelze regellos gelagerten Moleküle eine durch die Kristallstruktur gegebene Richtung an. Da die neu entstehende kristallinisch-flüssige Phase, die im Moment des Entstehens eine deutliche Kristallstruktur aufweist, noch zu einem gewissen Grade den Gesetzen der Flüssigkeiten unterworfen ist, machen sich nach einigen Sekunden bei den einzelnen Kristallen Kohäsions- und Adhäsionskräfte geltend, die den molekularen, bzw. kristallinischen Richtkräften entgegenwirken.

Versuchsanordnung.

Die durch Ausfällen von Thalliumsulfat und Silbernitrat mit den betreffenden Säuren hergestellten Salze — nur Jodsilber wurde durch Fällen mit Jodkalium dargestellt — wurden in hirsekorngrossen Häufchen zwischen zwei Deckgläschen gebracht, unteres 20×20, oberes ein Splitter, etwa 9×9, um den Verbiegungen des untern folgen zu können, und unter einem Lehmannschen Polarisationsmikroskop mit Heizvorrichtung aufgeschmolzen. Es ist wichtig, dass die Schmelze beide Deckgläschen benetzt, da die Erscheinungen an Tröpfchen ohne oberes Deckglas undeutlich werden. Da unsere Leuchtgasflamme nicht genügenden Druck hatte, wurde ein Wasserstoffkipp mit Chlorcalciumrohr benutzt. Mit Hilfe dieser Flamme konnten alle Salze auch ohne Sauerstoffzufuhr mit Leichtigkeit aufgeschmolzen werden. Zur Bestimmung der Übergangspunke benutzten wir einen Erhitzungsapparat nach Rinne[1]), bei dem alle Erscheinungen, besonders solche, die ein langsames Abkühlen erfordern, sehr gut gesehen werden können.

Beobachtungen.

Die Körper wurden bis zur amorphen Schmelze erhitzt, und die Erscheinungen, die beim Abkühlen durch Kleinerdrehen des Flämmchens erzielt wurden, beobachtet.

Thalliumchlorür.

Das schneeweisse Salz beginnt bei 360° etwa in dunkeln, runden Tropfen oder Kristallen zu sublimieren. Bei 398° erscheinen neben diesen helle Tropfen, während sich die dunkeln allmählich in die hellen umwandeln. Schliesslich schmilzt das Salz bei 407° zu einer farblosen, ein wenig grauen, amorphen Schmelze, in die beim langsamen Abkühlen unter Kontraktion salmiakähnliche Gebilde hineinschiessen, die schnell ihre feine Struktur verlieren, indem sie zerlaufen und in einen

[1]) R. Fuess, Kat. 132, Nr. 182.

Farbe und Struktur der Phasen.

	Farbe des festen Salzes vor dem Schmelzen	Übergangs-punkt	Farbe der krist.-flüssigen Phase beim Entstehen	Schmelzpunkt	Farbe der amorphen Schmelze	Struktur der krist.-flüssigen Phase	Struktur der zweiten festen Phase
TlCl	schneeweiss	394°	farblos, ein wenig grau	407°	farblos, ein wenig grau	kristal-linisch-flüssig bis fest, iso-trop	regulär, beim Erkalten zuweilen anisotrope Streifen
TlBr	elfenbein-weiss	387	blass gelbgrün	441	gelbgrün	„	regulär, beim Erkalten anisotrop werdend
TlJ	gelb	165	orangegelb	422	zinnober-rot	„	rhombisch
AgCl	schneeweiss		hell blassgelb	436	blassgelb bis gelbrot		beim Erkalten anisotrop werdend
AgBr	hellgrüngelb	259	grünlich-gelbrot	398	orangerot	„	regulär, beim Erkalten anisotrop werdend
AgJ	grünlichgelb	134	gelbrot	500 ung.	blutrot, stark erhitzt: bläulich-violett	„	hexagonal

Sämtliche Schmelz- und Übergangspunkte sind bei steigender Temperatur bestimmt.

von Schlieren durchzogenen Tropfen übergehen. Der Saum dieser Phase, in der Staubteilchen herumschwimmen, und die Schlieren sich bewegen, lässt sich nur an grossen Tropfen durch Hin- und Hertreiben zu einer Ausbildung buchtiger Formen, wie sie Bromthallium zeigt, bringen. Diese nicht haltbaren Formen laufen alsbald zum flüssigen Tropfen zusammen. Die Erscheinungen sind in dem Luftbade des Rinneschen Apparates besonders gut zu erkennen.

Auf diese Phase folgt bei 394° die isotrope, feste, farblose Phase, die meist scheinbar amorph, bisweilen in rotbraunen Farnwedeln und Kreuzen oder buchtigen Blättern erstarrt.

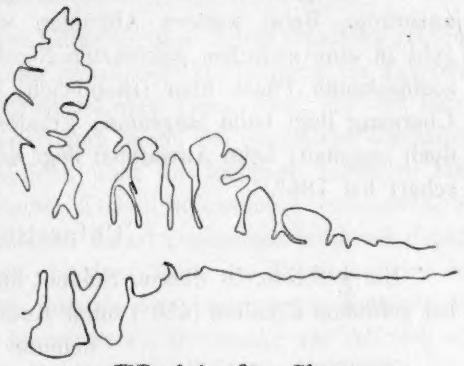
Beim Abkühlen auf etwa 50° kann man manchmal — nicht

immer — anisotrope Streifen wahrnehmen. Sie verschwinden beim Anwärmen gegen 100°.

Beim Aufschmelzen dieser festen Phase verschwinden zuerst bei 394° die salmiakbaumartigen Gebilde, und es erscheint ein klarer, amorph erscheinender Tropfen, der beim weitern Erhitzen von wabenähnlichen Schlieren durchzogen wird. Alsdann erscheint die amorphe, stark sublimierende Phase.

Thalliumbromür.

Das elfenbeinweisse Pulver fängt bei 350° an zu sublimieren und schmilzt bei 441° zu einem gelbgrünen, amorphen Tropfen zusammen, der beim vorsichtigen Abkühlen bei 410° unter plötzlicher Kontraktion in eine zweite flüssige, etwas blassere Phase übergeht, in der lebhafte Bewegung von Staubteilchen sowohl am Rande wie in der Mitte deutlich zu erkennen ist. Der Übergang ist charakteristisch. Er erfolgt selbst bei langsamem Abkühlen im Luftbade des Rinneschen Heizapparates meist plötzlich, und man erkennt fein ausgebildete Kristallstruktur. Die feinsten Ästchen verschwimmen jedoch sofort, die gröbern etwas langsamer, und es bleiben nur längere Zeit sichtbar polygonartig angeordnete Schlieren zurück, die jedoch auch beim weitern Erkalten verschwinden, so dass man eine vollkommen homogene Masse vor sich zu haben glaubt. Erhitzt man wieder, so erscheinen die Schlieren an der nämlichen Stelle wie vorher.



TlBr, krist.-flüss. Phase.

Fig. 1.

Lässt man die Temperatur auf 387° sinken, so geht diese krist.-flüss. Phase in eine ebenfalls isotrope Phase über. Dieser Übergang lässt sich an grossen Tropfen besser beobachten als an kleinen, wo die Umwandlung zu plötzlich vor sich geht. Hierbei wächst die letzte Phase in die Formen der krist.-flüssigen hinein und behält die Struktur dieser Phase in etwas verwaschener Form.

Bei etwa 50° wird die letzte Phase zwischen gekreuzten Nicols anisotrop. Einzelne der Polygone leuchten gelb, andere indigoblau auf. Die Schattierung der Polygone wechselt beim Erwärmen innerhalb des Temperaturintervalles von etwa 35 bis 120° in gleicher Weise, wie späterhin beim Bromsilber näher beschrieben wird.

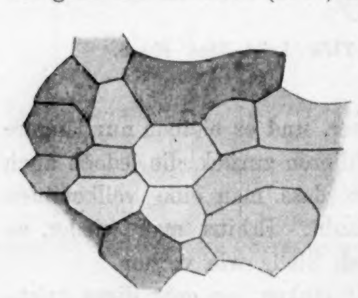
Beim Aufschmelzen verschwindet zunächst die dritte Phase, dann tauchen die Risse der zweiten Phase auf und werden breiter, während eine grosse Reihe von Grübchen und musterartigen Streifen erscheint, die alsdann zur amorphen Phase verschmelzen.

Thalliumjodür.

Das gelbe Salz beginnt bei 355° zu sublimieren und schmilzt bei 422° zu einer zinnoberroten, amorphen Flüssigkeit, die beim Erkalten (418°) in eine je nach der Dicke der Schicht orange bis gelb gefärbte Phase übergeht, die von Schlieren in Wabenform durchzogen wird. Diese isotrope Phase wird zwischen gekreuzten Nicols beim Erkalten anisotrop. Beim weitern Abkühlen wird der Tropfen hellgrün und geht in eine zwischen gekreuzten Nicols leuchtende, parallel zu diesen auslöschende Phase über (rhombisch, Gossner, loc. cit.). Der letzte Übergang liegt beim langsamen Erkalten bei etwa 100 bis 50°, ist jedoch ungenau; beim Anwärmen liegt der Übergang zur regulären Phase scharf bei 165°.

Chlorsilber.

Die gelbrote, in dünner Schicht blassgelbe amorphe Schmelze geht bei gelindem Erkalten (436°) unter Kontraktion in eine Phase von etwas hellerer Farbe über, an deren Saum sich breite Spiesse mit ausgebuchteten Ästen, Eichenblättern ähnlich, zeigen. Hinter dem breiten Saum verschmelzen die dunkeln Ränder wieder zu einer homogenen, scheinbar amorphen Masse, in der Staubteilchen beweglich bleiben. Der Saum ist bei grossen Tropfen nicht haltbar. Hat man ihn auf die Mitte des Gesichtsfeldes gebracht, um seine Formen festzulegen, so verschwimmen die Ästchen der Spiesse, und man behält nur spitz aufeinander zulaufende Schlieren zurück. Lässt man die scheinbar amorphe Form der isotropen Phase langsam weiter erkalten, so bilden sich unter hörbarem Knistern Sprünge, die manchmal beim langsamen, besonders gut aber beim raschen Erkalten die Masse in wabenähnliche Vielecke teilen (siehe Figur). Kreuzt man die Nicols, so erscheinen einzelne der Vielecke dunkel, andere hell; sie wechseln ihre Schattierung beim Drehen des Tisches und scheinen meist parallel zu einer der Kanten auszulöschen. Der



AgCl, feste Phase.

Fig. 2.

Übergang der ursprünglich isotropen Phase in die anisotrope erfolgt ganz allmählich.

Erhitzt man wieder behutsam, so wechseln die Sechsecke erst die Schattierung, d. h. die dunkeln werden hell, die hellen dunkel, dann werden alle gleichmässig dunkel, ihre Umrisse verschwinden allmählich, und man glaubt, der Übergang in die amorphe Schmelze sei bereits erfolgt. Plötzlich tauchen die Umrisse wieder auf, man sieht in einzelnen kleine, runde Vertiefungen, in andern eine zur Umrandung parallele Streifung auftauchen, und das ganze Bild verschwindet zur amorphen Schmelze.

Bromsilber.

Die durch Aufschmelzen des hellgelbgrünen Salzes erhaltene orangerote Schmelze geht bei 398° unter plötzlicher Ausdehnung des Tropfens in eine mehr grünlichgelb gefärbte flüssige Phase über, die bei langsamer Ausbildung mit schlierenartigem Saum, bei schnellem Wachstum in fingerartig gebuchteten Gebilden über die amorphe Schmelze hinstreicht. Sind an mehrern Stellen Kristallisationskerne entstanden, so bilden sich bei langsamem Wachstum scharf gegeneinander durch dunkle Schlieren abgegrenzte Polygone. In dem Masse des Erkaltens wird der Tropfen heller gelb, aber noch längere Zeit tanzen und flimmern die Staubteilchen in ihm umher, dann hört die Bewegung der Teilchen allmählich auf, und die Schmelze wird starr.

Bei 259° etwa schiessen feingefiederte, in braunen und grünen Interferenzfarben aufleuchtende Bäumchen über die Masse hin. Die Farben verschwinden aber beim Kreuzen der Nicols. Ganz unmerklich tritt beim weitern Erkalten eine Anisotropie der einzelnen Polygone auf.

Diese anisotropen Polygone wechseln beim Anwärmen ihre Schattierung, d. h. die dunkeln werden hell, die hellen dunkel. Bei 67° war z. B. ein Polygon in der Mitte des Gesichtsfeldes dunkel, die beiden zunächstliegenden hell; wurde langsam erwärmt, so verschwand die helle Farbe des mittlern, und bei 80° erschienen alle drei in einer mittel dunklen Schattierung. Erwärmte man weiter, so wurde bei 90° das mittelste Polygon hell, die beiden naheliegenden dunkel. Diese Schattierung blieb bis gegen 210° bestehen, wo eine allmählich stärker werdende Verdunklung des ganzen Gesichtsfeldes eintrat, so dass zwischen gekreuzten Nicols ein fester Übergangspunkt zur krist.-flüss. Phase nicht gemessen werden konnte, da das Gesichtsfeld zu dunkel war, um die feinen Bäumchen erkennen zu lassen. Auch keim Abkühlen wurde der Umschlag in der Schattierung zu gleichfarbig dunkel bei 97°, zum

hellen Umschlag bei 83° wahrgenommen; er konnte in der gleichen Weise durch Steigern und Erniedrigen der Temperatur beliebig oft wiederholt werden. Dies Verhalten lässt auf eine Drehung des polarisierten Strahles um etwa 45° schliessen.

Jodsilber[1]).

Das fast weisse Salz mit einem Stich ins Grünlichgelb schmilzt gegen 500° zu einer blutroten, in dünner Schicht gelbroten, amorphen Schmelze, die bei gelinder Abkühlung mit ähnlichem Saume wie Brom- und Chlorthallium in die zweite, mehr gelbrot gefärbte kristallinisch-flüssige Phase übergeht. In dem Masse des Erkaltens wird die Masse mehr hellgrüngelb. Plötzlich springt sie (134°) in kurzen parallelen Rissen, und es tauchen bei gekreuzten Nicols lange Spiesse und einzelne derbe Kristalle auf, die in der Längsachse auslöschen (hexagonal).

Herrn Prof. Vorländer sprechen wir für die freigebige Unterstützung durch Überlassung aller nötigen Apparate unsern ergebensten Dank aus.

Abgeschlossen am 14. November 1909.

Bemerkung von D. Vorländer. Die Untersuchung zeigt, dass im Gebiete der anorganischen Chemie ebenso wie bei den organischen Stoffen bei analoger chemischer Zusammensetzung ähnliche kristallinisch-flüssige Eigenschaften hervorgerufen werden. Sie wurde ausgeführt im Anschluss an eine Arbeit über den „Einfluss der Salzbildung auf den kristallinisch-flüssigen Zustand", bei der sich ergeben hat, dass die grosse Mehrzahl sämtlicher Alkalisalze aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren kristallinisch-flüssig ist.

---

[1]) Wir führen die Erscheinungen dieses von O. Lehmann wiederholt beschriebenen Salzes nur der Vollständigkeit halber sowie zum Vergleiche an.

Über die Verwendung des Schmelzpunktsapparates für tiefe Temperaturen als leicht regulierbares Kältebad im physikalisch-chemischen Laboratorium[1]).

Von

H. Stoltzenberg.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 30. 11. 09.)

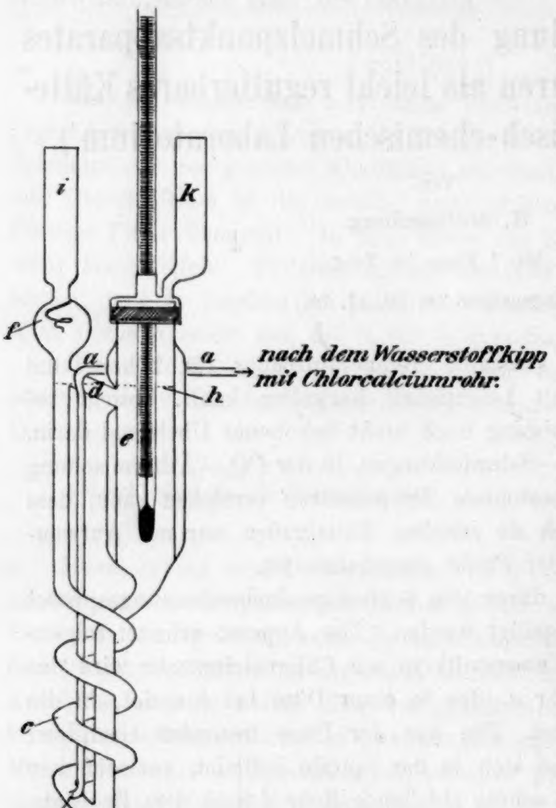
Während man sich konstante Temperaturbäder für höhere und mittlere Temperaturen mit Leichtigkeit herstellen kann, besteht bei tiefen Temperaturen ein bislang noch nicht behobener Übelstand darin, dass man zwar in den Eis—Salzmischungen, in der CO_2—Äthermischung und der flüssigen Luft bestimmte Temperaturen erreichen kann, dass jedoch zwischen den durch sie erzielten Kältegraden nur mit Aufwendung vieler Mühe ein fester Punkt einzuhalten ist.

Dieser Missstand soll durch den Schmelzpunktsbestimmungsapparat für tiefe Temperaturen beseitigt werden. Der Apparat arbeitet folgendermassen: Aus einem Wasserstoffkipp mit Chlorcalciumrohr wird das Gas durch ein enges Rohr *a*, das in einer Düse bei *b* endet, in die Spirale *c* unten eingeleitet. Die aus der Düse tretenden Gasblasen treiben die Flüssigkeit, die sich in der Spirale befindet, vor sich her und werfen sie durch das schräg abfallende Rohr *d* nach dem Beobachtungsgefäss *e*, das bis ungefähr zur Höhe *h* (gestrichelte Linie) mit Flüssigkeit angefüllt ist, während die Gasblasen in dem oben offenen Kugelchen *f* mit Blasenstecher entweichen. Da das unten sich zu einem engen Rohr verjüngende Beobachtungsgefäss *e* bei *g* in die Spirale übergeht, so entsteht durch die emporsteigenden Gasblasen ein fortwährender, schneller Kreislauf der Flüssigkeit.

Taucht man die untere Spirale in ein Gefäss, das flüssige Luft oder eine beliebige andere Kältemischung enthält, so wird die in dem Apparat

[1]) In den Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4322 (1909) habe ich einen Schmelzpunktsbestimmungsapparat für hohe Temperaturen, sowie einen ähnlichen für tiefe Temperaturen veröffentlicht. Weitere Versuche haben, wie der hier beschriebene Apparat zeigt, zu wesentlichen Verbesserungen des letztern geführt.

kreisende Flüssigkeit nahezu die Temperatur des Kältebades annehmen, und man kann durch entsprechend tiefes Eintauchen der Spirale jede beliebige Temperatur bei grosser Konstanz erzielen. Um die Wärmeabgabe des Beobachtungsgefässes nach aussen möglichst zu verringern, sowie das lästige Beschlagen mit Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Luft zu verhindern, wurde das Beobachtungsgefäss mit einem zweiten Glasmantel umgeben und der Zwischenraum luftleer gemacht. *i* und *k* sind Rohre, die unten mit Natronkalk, oben mit Chlorcalcium gefüllt sind. Der Apparat wird mit einer Klemme an dem Chlorcalciumrohr *i* gehalten. Diese Art der Befestigung empfiehlt sich mehr als die in den Ber. d. d. chem. Ges. **42,** 4323 (1909) beschriebene. Das Chlorcalciumrohr *k* ist an einem Hütchen angeschmolzen, das auf den obern Teil des Beobachtungsgefässes mit einem übergezogenen Gummischlauch befestigt wird. Das Hütchen trägt in der Mitte eine Öffnung, in die mit einem kurzen Schlauchstückchen das Thermometer gesteckt wird. Man befeuchtet den Schlauch mit etwas Glycerin, um das Thermometer leicht verschieben zu können.



Mit einem so hergestellten Apparate konnten durch Eintauchen in flüssige Luft Kältegrade bis -140^0 gemessen werden. Bei dieser Temperatur erstarrte das von mir benutzte käufliche Pentan, wobei die Spirale nur etwa 2 bis 3 cm tief in flüssige Luft eintauchte. Bei Anwendung reinen Pentans dürften noch tiefere Temperaturen erreicht werden. Will man weiter gehen, so kann man Gase wie Äthan, Methan, Sauerstoff im Apparat selbst — man leitet das Gas durch *i* ein und

verschliesst das Röhrchen *d* mit einem Stopfen — vielleicht unter Anwendung von ein wenig Drosselung verdichten und diese Flüssigkeit als Bad verwenden. Die äussere Schlange könnte zur Erreichung sehr tiefer Temperaturen in siedende Luft oder Wasserstoff gesenkt werden.

Der Apparat soll in erster Linie dazu dienen, die Übergangspunkte der Aggregatzustände bis auf Bruchteile von Graden — auch bei verschiedenen Drucken — genau zu bestimmen, sowie Trennungen von Gemischen auf Grund dieser Änderung durchzuführen. Er gestattet ferner, Bestimmungen der Dichte, Löslichkeit und Absorption vorzunehmen, sowie die Einflüsse des Lichtes und der Elektrizität bei genau einstellbaren Temperaturen zu untersuchen. Zu diesem Zwecke kann das Beobachtungsgefäss entsprechend veränderte Form erhalten. Ich bin gern bereit, die Herren Fachgenossen, die Änderungen des Apparates für bestimmte Zwecke vorzunehmen wünschen, in konstruktiver Hinsicht zu unterstützen.

Für die freundliche Überlassung von flüssiger Luft erlaube ich mir, Herrn Prof. Dr. Erdmann (Laboratorium f. angew. Chemie der Univ. Halle) auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Der Vertrieb des Apparates liegt in den Händen der Firma Franz Hugershoff, Leipzig, Carolinenstr. 13.

Halle a. S.

Über einige Beziehungen zwischen den Gefrierpunktserniedrigungen, Ionenkonzentrationen und Leitfähigkeiten der Elektrolyte[1].

Von

J. B. Goebel.

(Eingegangen am 24. 11. 09.)

Allgemein gilt der Satz:

Verdünnte Lösungen gleichen Lösungsmittels und gleicher Konzentration (isosmotische Lösungen) haben gleiche Gefrierpunktserniedrigungen.

Für solche Lösungen muss eine gewisse Beziehung bestehen:

$$c = f(\Delta),$$

die Konzentration c ist eine Funktion der Gefrierpunktserniedrigung. Ist diese Beziehung für irgendeine solche Lösung bekannt, so muss sie für alle solche Lösungen Gültigkeit haben.

Rohrzucker, in Wasser gelöst, leitet die Elektrizität nicht nachweisbar, er besteht völlig oder wenigstens fast völlig aus nicht gespaltenen, elektrisch neutralen Molekülen.

Nimmt man die wässerige Rohrzuckerlösung als Normallösung an, in der Weise, dass man die Annahme macht, es bleibe die Anzahl der in Lösung gehenden Molesubstanz infolge des Lösungsvorganges unverändert, so wäre die für Rohrzucker sich ergebende Beziehung $c = f(\Delta)$ als die für alle wässerigen Lösungen gültige zu betrachten.

Wird, wie üblich, die Anzahl der Mole der in Lösung gehenden Substanz mit c, die Anzahl der Mole nach dem Lösungsvorgang dagegen mit c_r (resultierende Konzentration) bezeichnet, so wäre für Rohrzucker $c_r = c$ [2].

---

[1]) Vgl. die Aufsätze: Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 213 (1905); ebenda **55**, 314 (1906).

[2]) Die Konzentration c_r wurde früher mit c' bezeichnet. Die Bezeichnung wurde geändert, weil hier die Indices $'$ zu andern Zwecken gebraucht werden.

Mit Hinsicht auf wässerige Rohrzuckerlösungen ist nun sehr annähernd[1]):

$$c_r = 0{\cdot}705 \overset{10}{\log}(1 + \Delta) + 0{\cdot}24\,\Delta + 0{\cdot}004\,\Delta^2. \qquad (1)$$

Nach den Versuchen von Raoult ist für Rohrzucker bei den Gefrierpunktserniedrigungen:

$\Delta =$	0·0532	0·1230	0·2372	0·4806	0·9892	2·0897
$c_r =$	0·0283	0·0643	0·122	0·238	0·458	0·837

Die obige Formel ergibt:

$c_r =$	0·0286	0·0651	0·122	0·236	0·452	0·864

Gleichung (1) lässt sich auch schreiben:

$$c_r = 0{\cdot}705 \,.\, 0{\cdot}4343 \log\text{nat}(1 + \Delta) + 0{\cdot}24\,\Delta + 0{\cdot}004\,\Delta^2,$$

und wenn $\Delta < 1$:

$$c_r = 0{\cdot}306\left(\Delta - \frac{\Delta^2}{2} + \frac{\Delta^3}{3} - \cdots\right) + 0{\cdot}24\,\Delta + 0{\cdot}004\,\Delta^2,$$

oder:

$$c_r = 0{\cdot}546\,\Delta - 0{\cdot}149\,\Delta^2 + 0{\cdot}102\,\Delta^3 - \cdots$$

Für sehr kleine Werte Δ ist:

$$\frac{c_r}{\Delta} = 0{\cdot}546.$$

Nach den neuesten Bestimmungen ist für sehr verdünnte Lösungen:

$$\frac{c_r}{\Delta} = \frac{1}{1{\cdot}84} = 0{\cdot}5435.$$

Es soll nun die obige Gleichung zur Berechnung der Ionenkonzentration binärer und ternärer Elektrolyte angewandt werden.

Binäre Elektrolyte.

Die Rechnungen führen zu befriedigenden Ergebnissen, gleichviel ob man ihnen die wässerigen Lösungen von Salzen, Säuren oder Basen zugrunde legt.

Für Natriumchlorid gilt die Gleichung:

$$\underset{(c_1)}{NaCl} = \underset{(c_2)}{Na^{\cdot}} + \underset{(c_2)}{Cl'}.$$

Unter jeder Molekülgattung ist die schliesslich in der Lösung von der betreffenden Gattung vorhandene Konzentration in Klammer angedeutet. Man hat die Beziehungen:

[1]) Diese Gleichung ist für die Berechnungen etwas bequemer als die früher gegebene:

$$c_r = 0{\cdot}391 + \frac{\Delta}{6{\cdot}67 + 4{\cdot}2\,\Delta + 9{\cdot}2\,\Delta^2 - 8{\cdot}4\,\Delta^3 + 3{\cdot}4\,\Delta^4}.$$

Beide Gleichungen liefern im übrigen fast genau die gleichen Werte c_r.

$$c = c_1 + c_2,$$
$$c_r = c_1 + 2c_2,$$
$$c_2 = c_r - c,$$
$$c_1 = 2c - c_r,$$

ferner die Dissociationskonstante:

$$k = \frac{c_2^2}{c_1} = \frac{(c_r - c)^2}{2c - c_r}.$$

In den folgenden Tabellen sind die Rechnungsergebnisse für eine Reihe von Elektrolyten zusammengestellt. Die Konzentrationen sind in Molen pro Liter angegeben.

Natriumchlorid.

c	Δ	c_r nach (1)	c_2	k	Beobachter
0·007450	0·02701	0·01464	0·00719	0·198	*Hausrath* [1])
0·008735	0·03175	0·01719	0·00846	0·255	"
0·009130	0·03319	0·01797	0·00884	0·269	"
0·01223	0·04423	0·02388	0·01165	0·234	"
0·01855	0·06658	0·03574	0·01719	0·213	"
0·02498	0·08917	0·04758	0·02260	0·214	"
0·02515	0·0900	0·04802	0·02287	0·229	*Jahn* [2])
0·03802	0·1350	0·07125	0·03323	0·230	"
0·05034	0·1760	0·09200	0·04166	0·200	"
0·07577	0·2645	0·1356	0·05983	0·225	"
0·1003	0·3485	0·1757	0·0754	0·229	"
0·1504	0·5170	0·2528	0·1024	0·218	"
0·2022	0·6895	0·3280	0·1258	0·207	"
0·2523	0·8615	0·4000	0·1477	0·208	"
0·3005	1·0242	0·4660	0·1655	0·203	"
0·4865	1·6754	0·7146	0·2281	0·201	*Raoult*

Selbst für die hochverdünnten Lösungen **Hausraths**, bei welchen sehr kleine Beobachtungsfehler schon verhältnismässig grosse Änderungen des Wertes k zur Folge haben, besteht noch eine befriedigende Annäherung an den Mittelwert von k.

Kaliumchlorid (Jahn)[3]).

c	Δ	c_r nach (1)	c_2	k
0·02537	0·0903	0·04817	0·02280	0·202
0·03775	0·1340	0·0707	0·03295	0·226
0·05043	0·1765	0·0922	0·04182	0·203
0·07568	0·2640	0·1354	0·05972	0·223
0·1001	0·3470	0·1750	0·0749	0·222

[1]) Ann. d. Physik [4] **9**, 546 (1902).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 136 (1904).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 138 (1904).

c	$\varDelta$	c_r nach (1)	c_2	k
0·1502	0·5140	0·2514	0·1012	0·195
0·2002	0·6800	0·3239	0·1237	0·200
0·2572	0·8710	0·4039	0·1467	0·195
0·3362	1·1311	0·5082	0·1720	0·180

Kaliumbromid (Jahn)[1].

c	$\varDelta$	c_r nach (1)	c_2	k
0·02538	0·0902	0·04812	0·02274	0·196
0·03824	0·1345	0·07099	0·03275	0·195
0·05078	0·1775	0·09275	0·04197	0·200
0·07626	0·2639	0·13532	0·05906	0·203
0·1016	0·3493	0·17605	0·07445	0·204
0·1520	0·5216	0·25479	0·1028	0·215
0·2018	0·6877	0·32719	0·1254	0·205
0·2519	0·8560	0·39772	0·1458	0·200
0·3018	1·0226	0·46527	0·1635	0·193

Lithiumchlorid (Jahn)[2].

c	$\varDelta$	c_r nach (1)	c_2	k
0·03769	0·1351	0·07129	0·03360	0·276
0·05043	0·1794	0·09370	0·04327	0·262
0·07452	0·2648	0·13576	0·06124	0·282
0·09724	0·3431	0·17311	0·07587	0·270
0·1504	0·5232	0·2555	0·1051	0·244
0·2032	0·7093	0·3364	0·1332	0·253
0·2536	0·8876	0·4107	0·1571	0·256
0·2950	1·0377	0·4713	0·1763	0·262

Salpetersäure (Jones)[3].

c	$\varDelta$	c_r nach (1)	c_2	k
0·05	0·175	0·0915	0·0415	0·203
0·1	0·350	0·1764	0·0764	0·247
0·2	0·696	0·3307	0·1307	0·246
0·3	1·05	0·4762	0·1762	0·251
0·4	1·415	0·6176	0·2176	0·260
0·5	1·79	0·7566	0·2566	0·270
0·6	2·20	0·9035	0·3035	0·310

Salzsäure.

c	$\varDelta$	c_r	c_2	k	Beobachter
0·05	0·1797	0·0940	0·0440	0·323	*Loomis*[4])
0·1	0·355	0·1787	0·0787	0·291	*Jones*[5])
0·2	0·712	0·3375	0·1375	0·303	„
0·3	1·080	0·4881	0·1881	0·316	„
0·4	1·442	0·6278	0·2278	0·301	„
0·5	1·832	0·7718	0·2718	0·324	„
0·6	2·250	0·9211	0·3211	0·370	„

---

[1]) Zeitschr. f, physik. Chemie **50**, 140 (1904).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 135 (1904).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 421 (1906).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 261 (1903).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 419 (1906).

Kaliumhydroxyd.

c	Λ	c_r	c_2	k	Beobachter
0·01550	0·05553	0·02988	0·01438	0·185	*Hausrath* [1])
0·05	0·1719	0·0900	0·0400	0·160	*Loomis* [2])
0·1	0·3426	0·1729	0·0729	0·196	„
0·2	0·6860	0·3254	0·1254	0·211	„
0·3	1·050	0·4762	0·1762	0·250	*Jones* [3])
0·4	1·390	0·6081	0·2081	0·225	„
0·6	2·143	0·8833	0·2833	0·253	„

Als Mittelwerte k kann man annehmen:

für	k
Natriumchlorid	0·220
Kaliumchlorid	0·205
Kaliumbromid	0·201
Lithiumchlorid	0·263
Salpetersäure	0·250
Salzsäure	0·307
Kaliumhydroxyd	0·188

Die Ionenkonzentrationen c_2 berechnen sich nach der bekannten Gleichung:

$$c_2 = -\frac{k}{2} + \sqrt{\left(\frac{k}{2}\right)^2 + kc}. \tag{2}$$

Dass die so ermittelten Ionenkonzentrationen innerhalb ausgedehnter Konzentrationsintervalle in bestimmtem Zusammenhang mit den molekularen Leitfähigkeiten Λ stehen, erkennt man, wenn man zur Berechnung dieser letztern die einfache Formel verwendet:

$$\Lambda = \Lambda_0 - 5{\cdot}63\sqrt{\Lambda_0 c_2}, \tag{3}$$

in welcher Λ_0 die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ($c = 0$) bedeutet.

In der folgenden Tabelle sind für einige Elektrolyte die nach (2) aus den Gesamtkonzentrationen c sich berechnenden Ionenkonzentrationen c_2 und die aus (3) sich ergebenden molekularen Leitfähigkeiten Λ zusammengestellt. Den berechneten Leitfähigkeiten sind in jeder dritten Kolumne die beobachteten Leitfähigkeiten zum Vergleiche gegenübergestellt.

---

[1]) Ann. d. Physik [4] **9, 547** (1902).

[2]) Ann. d. Physik [3] **60,** 532 (1897).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55, 425** (1906).

Molekulare Leitfähigkeiten binärer Elektrolyte.

c	$NaCl$			$LiCl$			HNO_3		
	$1000\,c_2$	Λ ber.	Λ beob.	$1000\,c_2$	Λ ber.	Λ beob.	$1000\,c_2$	Λ ber.	Λ beob.
0·000	0·000	109·0	109·0	0·000	98·8	98·8	0·000	378·0	378
0·001	0·995	107·1	106·5	0·996	97·0	96·5	0·996	374·6	375
0·01	9·58	103·2	102·0	9·65	93·3	92·1	9·82	367·3	368
0·1	74·7	92·9	92·0	77·3	83·2	82·4	76·6	347·7	350
0·2	126·9	88·1	87·7	132·9	78·4	77·9	131·2	338·4	340
0·5	239·4	80·9	80·9	254·2	70·6	70·7	250·0	325·0	324
1·0	371·8	73·6	74·4	397·9	63·5	63·4	390·4	309·7	310

c	HCl			KOH		
	$1000\,c_2$	Λ ber.	Λ beob.	$1000\,c_2$	Λ ber.	Λ beob.
0·000	0·000	381·5	381·5	0·000	237·0	237
0·001	0·997	378·0	377	0·995	234·3	234
0·01	9·69	370·7	370	9·52	228·5	228
0·1	78·7	350·7	351	72·2	213·7	213
0·2	138·0	340·6	342	121·3	206·8	206
0·5	267·3	326·6	327	226·7	197·7	197
1·0	421·4	310·1	301	349·3	185·8	184

Ternäre Elektrolyte.

Bei diesen findet im allgemeinen eine stufenweise Dissociation statt; so z. B. zerfällt $CaCl_2$ nach der Gleichung:

$$CaCl_2 = Ca^{\cdot}Cl + Cl' \qquad (c_1) \quad (c_3) \quad (c_2)$$

und sodann weiter:

$$Ca^{\cdot}Cl = Ca^{\cdot\cdot} + Cl' \qquad (c_3) \quad (c_4) \quad (c_2).$$

Die schliesslichen Konzentrationen c_1, c_2, c_3, c_4 sind wieder bei den einzelnen Molekülarten in Klammern vermerkt. Es bestehen die Gleichungen:

$$c = c_1 + c_3 + c_4,$$
$$c_r = c_1 + c_2 + c_3 + c_4,$$
$$c_2 = c_3 + 2\,c_4,$$
$$\frac{c_2 c_3}{c_1} = k_1, \qquad \frac{c_2 c_4}{c_3} = k_2.$$

Aus den beiden ersten Gleichungen ergibt sich:

$$c_2 = c_r - c\,,$$

so dass c_2 [weil c_r aus (1) berechnet werden kann] als bekannt gelten darf. Man hat aber zur Bestimmung der fünf Unbekannten c_1, c_3, c_4,

k_1 und k_2 vorerst nur vier Gleichungen. Legt man jedoch den Rechnungen noch eine zweite Gefrierpunktsbestimmung zugrunde, und werden mit Hinsicht auf diese die bezüglichen Konzentrationen mit:

$$c',\ c_r',\ c_1',\ c_2',\ c_3',\ c_4'$$

bezeichnet, so verfügt man über die beiden folgenden Gleichungssysteme zu je vier Gleichungen:

$$c_4 = \tfrac{1}{2}(c_2 - c_3), \quad (4) \qquad c_4' = \tfrac{1}{2}(c_2' - c_3'), \quad (4')$$

$$2c_1 = 2c - c_2 - c_3, \quad (5) \qquad 2c_1' = 2c' - c_2' - c_3', \quad (5')$$

$$\frac{c_2 c_3}{c_1} = k_1, \quad (6) \qquad \frac{c_2' c_3'}{c_1'} = k_1, \quad (6')$$

$$\frac{c_2 c_4}{c_3} = k_2, \quad (7) \qquad \frac{c_2' c_4'}{c_3'} = k_2, \quad (7')$$

worin: $c_2 = c_r - c$, $\qquad c_2' = c_r' - c'$.

Man hat hier acht Gleichungen mit den acht Unbekannten:

$$c_1,\ c_3,\ c_4,\ c_1',\ c_3',\ c_4',\ k_1,\ k_2,$$

die Aufgabe ist also eine bestimmte.

Aus (6) und (6′) wird:

$$\frac{c_2 c_3}{c_1} = \frac{c_2' c_3'}{c_1'}$$

oder wegen (5) und (5′):

$$\frac{c_2 c_3}{2c - c_2 - c_3} = \frac{c_2' c_3'}{2c' - c_2' - c_3'}.$$

Hieraus wird:

$$\frac{1}{c_3'} = \frac{c_2'}{2c' - c_2'}\left(\frac{2c - c_2}{c_2}\,\frac{1}{c_3} - \frac{1}{c_2} + \frac{1}{c_2'}\right).$$

Aus (7) und (7′) wird:

$$\frac{c_2 c_4}{c_3} = \frac{c_2' c_4'}{c_3'}$$

oder wegen (4) und (4′):

$$\frac{c_2(c_2 - c_3)}{c_3} = \frac{c_2'(c_2' - c_3')}{c_3'}.$$

Hieraus wird:

$$\frac{1}{c_3'} = \frac{1}{c_2'^2}\left(\frac{c_2^2}{c_3} - c_2 + c_2'\right).$$

Durch Gleichsetzung der beiden Ausdrücke für $\frac{1}{c_3'}$ und nach einigen Umformungen gelangt man zu der Beziehung:

$$c_3 = \frac{\left(\frac{c_2}{c_2'}\right)^2 - \frac{c_2'}{c_2}\,\frac{2c - c_2}{2c' - c_2'}}{(c_2 - c_2')\left[\frac{1}{c_2(2c' - c_2')} + \frac{1}{c_2'^2}\right]} \tag{8}$$

Hat man mittels dieser Gleichung c_3 berechnet, so findet man leicht der Reihe nach c_4, c_1, k_1 und k_2 mit Hilfe der Beziehungen:

$$c_4 = \tfrac{1}{2}(c_2 - c_3), \tag{9}$$

$$c_1 = c - c_3 - c_4, \tag{10}$$

$$k_1 = \frac{c_2 c_3}{c_1}, \tag{11}$$

$$k_2 = \frac{c_2 c_4}{c_3}. \tag{12}$$

Zur Prüfung der Konstanz z. B. von k_2 für eine ganze Reihe von Beobachtungen verwendet man zweckmässig eine Gleichung, die sich aus den Beziehungen:

$$c = c_1 + c_3 + c_4, \qquad c_2 = c_3 + 2c_4, \qquad \frac{c_2 c_3}{c_1} = k_1$$

herleitet. Durch Elimination von c_1 und c_4 aus diesen Gleichungen entsteht:

$$c_3 = \frac{2c - c_2}{2\frac{c_2}{k_1} + 1}. \tag{13}$$

Zur Prüfung der Konstanz von k_2 nimmt man die berechnete Zahl k_1 als richtig an und bestimmt dann aus (13) c_3 aus (9) c_4, aus (12) k_2.

Wir wandten die obigen Gleichungen zuerst auf die Gefrierpunktsbestimmungen von Jones und Chambers für Calciumchlorid an.

Aus der betr. Beobachtungsreihe (vgl. die folgende Tabelle, letzte und erste Zeile) benutzten wir die folgenden Zahlen:

$c = 0{\cdot}4080$, $\Delta = 2{\cdot}104$ daher nach (1) $c_r = 0{\cdot}8695$, $c_2 = 0{\cdot}4615$
$c' = 0{\cdot}1020$, $\Delta' = 0{\cdot}505$ „ „ (1) $c_r = 0{\cdot}2474$, $c_2 = 0{\cdot}1454$

Mittels dieser Zahlen findet man aus (8) bis (12):

$c_3 = 0{\cdot}30663$, $c_4 = 0{\cdot}07743$, $c_1 = 0{\cdot}02394$, $k_1 = 5{\cdot}91$, $k_2 = 0{\cdot}1165$.

Alsdann kann man, wie oben angedeutet, für jede andere Konzentration c mittels der Gleichungen (13), (9) und (12) die Konstanz von k_2 prüfen. Die betr. Rechnungsresultate sind in der letzten Kolumne der folgenden Tabelle verzeichnet.

In derselben Weise wurden, wie aus den weiterfolgenden Tabellen ersichtlich, aus beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen die Ionen-

konzentrationen und Dissociationskonstanten für Magnesiumchlorid, Calciumbromid, Strontiumchlorid, Baryumchlorid und Schwefelsäure berechnet.

c	Δ	c_r nach (1)	c_2	c_3	c_4	c_1	k_1	k_2
				Calciumchlorid (Jones und Chambers)[1].				
0·1020	0·505	0·2474	0·1454	0·0558	0·0448	0·0013	5·91	0·117
0·1530	0·752	0·3544	0·2014	0·0979	0·0517	0·0033	„	0·106
0·2040	1·012	0·4610	0·2570	0·1389	0·0591	0·0060	„	0·109
0·2550	1·267	0·5611	0·3061	0·1848	0·0606	0·0096	„	0·100
0·3060	1·536	0·6640	0·3580	0·2266	0·0657	0·0137	„	0·104
0·4080	2·104	0·8695	0·4615	0·3066	0·0774	0·0239	„	0·117
				Calciumbromid (Jones und Chambers)[2].				
0·0871	0·445	0·2203	0·1332	0·0399	0·0467	0·0005	10·0	0·155
0·1306	0·664	0·3170	0·1864	0·0721	0·0572	0·0013	„	0·148
0·1742	0·904	0·4174	0·2432	0·1003	0·0715	0·0024	„	0·173
0·2613	1·368	0·5997	0·3384	0·1725	0·0830	0·0058	„	0·163
0·3484	1·847	0·7773	0·4289	0·2467	0·0911	0·0106	„	0·158
				Magnesiumchlorid (Jones und Chambers)[3].				
0·1016	0·537	0·2616	0·1600	0·0419	0·0590	0·0007	10·0	0·225
0·1525	0·771	0·3624	0·2099	0·0913	0·0593	0·0019	„	0·136
0·2033	1·058	0·4749	0·2716	0·1281	0·0717	0·0035	„	0·152
0·2541	1·335	0·5872	0·3331	0·1642	0·0844	0·0055	„	0·172
0·3801	2·015	0·8377	0·4576	0·2772	0·0902	0·0127	„	0·149

c	Δ	c_r nach (1)	c_2	c_3	c_4	c_1	k_1	k_2	Beobachter
				Strontiumchlorid.					
0·05	0·245	0·1261	0·0761	0·0232	0·0264	0·0004	5·0	0·087	*Loomis* [4])
0·10	0·485	0·2384	0·1384	0·0584	0·0400	0·0016	„	0·095	„
0·20	0·964	0·4417	0·2417	0·1443	0·0487	0·0070	„	0·082	„
0·30	1·470	0·6383	0·3383	0·2306	0·0538	0·0156	„	0·080	*Jones* u. *Chambers*
0·40	1·980	0·8252	0·4252	0·3204	0·0524	0·0272	„	0·070	„
0·50	2·545	1·0242	0·5242	0·3932	0·0655	0·0413	„	0·088	„
				Baryumchlorid.					
0·05	0·2385	0·1271	0·0771	0·0218	0·0276	0·0006	3·0	0·092	*Loomis* [5])
0·10	0·469	0·2312	0·1312	0·0633	0·0339	0·0028	„	0·070	„
0·10	0·485	0·2384	0·1384	0·0564	0·0410	0·0026	„	0·100	*Jones* u. *Chambers*
0·20	0·954	0·4364	0·2364	0·1413	0·0475	0·0112	„	0·080	„
0·30	1·446	0·6293	0·3293	0·2219	0·0537	0·0244	„	0·080	„
0·50	2·470	0·9981	0·4981	0·3764	0·0608	0·0628	„	0·080	„

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 392 (1906).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 401 (1904).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 411 (1904).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 266 (1903).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 267 (1903).

Schwefelsäure.

c	Δ	c_r nach (1)	c_2	c_3	c_4	c_1	k_1	k_2	Beobachter
0·001339	0·007026	0·003831	0·002492	0·000184	0·001153	0·000002	0·45	0·0156	*Hausrath*[1])
0·002243	0·01155	0·006288	0·004045	0·000433	0·001806	0·000004	„	0·0169	„
0·004175	0·02102	0·011416	0·007241	0·001074	0·003083	0·000018	„	0·0208	„
0·00942	0·04507	0·02432	0·01490	0·00370	0·00560	0·00012	„	0·0226	„
0·01646	0·07569	0·04053	0·02407	0·00800	0·00803	0·00043	„	0·0229	„
0·01606	0·0701	0·03758	0·02152	0·00967	0·00592	0·00047	„	0·0131	*M. Wildermann*[2])
0·03119	0·1310	0·06920	0·03801	0·02085	0·00858	0·00176	„	0·0157	„
0·04608	0·1888	0·09840	0·05232	0·03232	0·01000	0·00376	„	0·0162	„
0·0679	0·2721	0·1393	0·0714	0·0466	0·0124	0·0089	„	0·0189	„
0·0965	0·3801	0·1904	0·0939	0·0699	0·0120	0·0146	„	0·0161	„
0·1000	0·397	0·1983	0·0983	0·0708	0·0137	0·0155	„	0·0190	*Loomis*[3])
0·2000	0·770	0·3656	0·1656	0·1350	0·0153	0·0497	„	0·0188	„
0·3000	1·156	0·5180	0·2180	0·1940	0·0120	0·0940	„	0·0135	*Jones*[4])
0·4000	1·570	0·6757	0·2757	0·2356	0·0200	0·1440	„	0·0240	„

Als Mittelwerte für k_1 und k_2 können angenommen werden:

für	k_1	k_2
Magnesiumchlorid	10·0	0·152
Calciumbromid	10·0	0·159
Calciumchlorid	5·91	0·109
Strontiumchlorid	5·0	0·086
Baryumchlorid	3·0	0·080
Schwefelsäure	0·45	0·0172

Die Berechnung der Ionenkonzentration c_2 direkt aus der Gesamtkonzentration c (k_1 und k_2 als bekannt vorausgesetzt) ist hier etwas umständlicher. Man geht von den Gleichungen aus:

$$c = c_1 + c_3 + c_4,$$

$$c_2 = c_3 + 2c_4,$$

$$\frac{c_2 c_3}{c_1} = k_1, \quad \text{(A)}$$

$$\frac{c_2 c_4}{c_3} = k_2.$$

Aus den beiden ersten Gleichungen folgt:

$$c_3 = 2c - 2c_1 - c_2.$$

Aus der zweiten und vierten:

$$c_3 = \frac{c_2^2}{c_2 + 2k_2}. \quad \text{(B)}$$

[1]) Ann. d. Physik [4] 9, 547 (1902).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 15, 350 (1894).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 46, 272 (1903).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 424 (1906).

Durch Gleichsetzung der beiden Ausdrücke für c_3 entsteht:

$$(2c - 2c_1 - c_2)(c_2 + 2k_2) = c_2^2; \tag{14}$$

ferner durch Elimination von c_3 aus (A) und (B):

$$c_1 = \frac{c_2^3}{k_1(c_2 + 2k_2)}. \tag{15}$$

Die beiden Gleichungen (14) und (15) würden durch Elimination von c_1 auf eine Gleichung vierten Grades zur Berechnung von c_2 aus c führen. Zur Erleichterung der Bestimmung von c_2 soll hier ein Annäherungsverfahren angewandt werden.

Aus Gleichung (14) findet man:

$$c_2 = \frac{c - c_1 - k_2}{2} + \sqrt{\left(\frac{c - c_1 - k_2}{2}\right)^2 + 2k_2(c - c_1)}. \tag{16}$$

Da c_1 klein ist gegenüber c, so erhält man aus dieser Gleichung einen ersten Näherungswert für c_2, wenn man in ihr $c_1 = 0$ setzt. Mit Hilfe dieses Näherungswertes kann man aus (15) einen genauern Wert für c_1 berechnen, welcher wieder, in (16) eingesetzt, einen genauern Wert c_2 ergibt. Dies Verfahren führt namentlich für die kleinern Konzentrationen c sehr bald zum endgültigen Wert c_2. Auch dadurch, dass man für c_1 durch Interpolation einen Wert aus den obigen Tabellen bestimmt, diesen in (16) einsetzt und sodann wieder den ersten Wert c_1 mittels (15) prüft, gelangt man rasch zum Ziel.

Aus den Ionenkonzentrationen c_2 lassen sich auch hier wieder in vielen Fällen die molekularen Leitfähigkeiten Λ nach einer einfachen Formel berechnen. Es ist:

$$\Lambda = \Lambda_0 - 4{\cdot}8\sqrt{\Lambda_0}\sqrt[3]{c_2}, \tag{17}$$

in welcher Gleichung wieder Λ_0 die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ($c = 0$) bedeutet.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate aller dieser Rechnungen für vier Elektrolyte zusammengestellt. Wie man aus den beiden letzten Zeilen eines jeden Tabellenabsatzes ersieht, liefert Gleichung (17) gut mit der Erfahrung übereinstimmende Resultate.

Molekulare Leitfähigkeiten ternärer Elektrolyte.

Elektrolyt	$c =$	0·000	0·005	0·01	0·1	0·2	0·3	0·5	1·0
$MgCl_2$	$c_2 =$	0·000	0·00969	0·01890	0·1494	0·2678	0·3763	0·5778	1·0350
	$c_1 =$	0·000	$2{\cdot}6 . 10^{-7}$	$2{\cdot}1 . 10^{-6}$	0·0007	0·0034	0·0078	0·0218	0·0827
	Λ (ber.)	111·5	100·7	98·0	84·6	78·8	74·9	69·3	60·2
	Λ (beob.)	111·5	101·3	98·1	83·4	77·8	76·0	69·5	61·5

Elektrolyt	$c =$	0·000	0·005	0·01	0·1	0·2	0·3	0·5	1·0
$CaCl_2$	$c_2 =$	0·000	0·00960	0·01855	0·1416	0·2527	0·3543	0·5424	0·9614
	$c_1 =$	0·000	$6·5.10^{-7}$	$4·5.10^{-6}$	0·0013	0·0058	0·0131	0·0355	0·1275
	Λ (ber.)	117·0	106·0	103·3	90·0	84·2	80·3	74·6	65·8
	Λ (beob.)	117·0	106·7	103·4	88·2	82·8	79·3	74·9	67·5
$SrCl_2$	$c_2 =$	0·000	0·00950	0·01825	0·1364	0·2434	0·3417	0·5235	0·9275
	$c_1 =$	0·000	$9·4.10^{-7}$	$6·4.10^{-6}$	0·0016	0·0070	0·0155	0·0412	0·1451
	Λ (ber.)	119·0	107·9	105·2	92·0	86·3	82·3	76·8	67·9
	Λ (beob.)	119·0	108·9	105·4	90·2	85·1	81·1	75·7	68·5
$BaCl_2$	$c_2 =$	0·000	0·00948	0·01815	0·1337	0·2364	0·3294	0·4981	0·8600
	$c_1 =$	0·000	$16·8.10^{-7}$	$11·2.10^{-6}$	0·0027	0·0112	0·0244	0·0628	0·2075
	Λ (ber.)	120·4	109·3	106·6	93·4	87·8	84·0	78·6	70·3
	Λ (beob.)	120·4	111·3	106·6	90·8	85·2	83·0	77·3	70·1

Diese befriedigende Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den nach (17) berechneten Werten Λ scheint in jenen Fällen zu bestehen, in welchen **starke** ternäre Elektrolyte (in den Rechnungsbeispielen war, wenn man von Schwefelsäure absieht, $k_1 \geqq 3$ und $k_2 \geqq 0·08$) nach dem angegebenen Schema zerfallen.

Für **schwache** Elektrolyte gilt bekanntlich die Gleichung von **Arrhenius**:

$$\Lambda = \Lambda_0 \frac{c_2}{2c}.$$

Bezeichnet man den nach dieser Gleichung sich ergebenden Wert Λ mit Λ_1, den aus (17) folgenden Wert Λ mit Λ_2, so wird man annehmen können, dass für **mittlere** Elektrolyte die molekularen Leitfähigkeiten Mittelwerte zwischen Λ_1 und Λ_2 sein werden.

In der Tat liegen für Schwefelsäure ($k_1 = 0·45$ und $k_2 = 0·0172$) die beobachteten molekularen Leitfähigkeiten (mindestens für Konzentrationen $c > 0·005$) zwischen den Werten Λ_1 und Λ_2.

Alle diese Eigentümlichkeiten ternärer Elektrolyte lassen sich aber ohne besondere Schwierigkeit in einer einzigen Gleichung zusammenfassen. Es stellt nämlich die allgemeine Beziehung:

$$\Lambda = \Lambda_2 - \frac{a}{1 + c_2}(\Lambda_2 - \Lambda_1) \tag{18}$$

eine Gleichung dar, welche auf starke, schwache und wahrscheinlich auch auf mittlere Elektrolyte Anwendung finden kann.

Setzt man in dieser Gleichung:

$$a = 0, \quad \text{so wird: } \Lambda = \Lambda_2,$$

d. h. die Gleichung gilt für **starke** Elektrolyte.

Setzt man in der Gleichung:

$$\alpha = 1,$$

so geht sie, da für schwache Elektrolyte c_2 klein ist, mindestens für kleine Konzentrationen, nahezu in die Gleichung von **Arrhenius** über.

Setzt man den speziellen Wert:

$$\alpha = 0{\cdot}77$$

ein, so ergibt die Gleichung mit sehr guter Annäherung die molekularen Leitfähigkeiten für **Schwefelsäure**. In der folgenden Tabelle sind die in solcher Weise berechneten Werte Λ den beobachteten gegenüber gestellt.

Schwefelsäure.

$c =$	0·000	0·005	0·01	0·1	0·2	0·3	0·5	1·0
Λ (ber.) $=$	382	328·5	305·1	231·5	215·9	208·8	202·6	198·8
Λ (beob.) $=$	382	330	308	225	214	210	205	198

Der Koeffizient α, welcher zwischen 0 und 1 variiert, wird in irgend einer Weise von der **Stärke** des Elektrolyten abhängen. Als Mass für die Stärke kann die dem Schema des vollständigen Zerfalls:

$$\underset{(c_1)}{CaCl_2} = \underset{(c_4)}{Ca} + \underset{(c_2)}{Cl} + \underset{(c_2)}{Cl}$$

entsprechende Dissociationskonstante gelten:

$$\frac{c_2^2 c_4}{c_1} = k_3 = k_1 k_2,$$

und man erhält brauchbare Koeffizienten α, wenn man die einfache Formel verwendet:

$$\alpha = \frac{1}{1 + 38 k_3}.$$

Mittels dieser findet man für:

	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	H_2SO_4
$\alpha =$	0·017	0·039	0·058	0·10	0·77

Setzt man mit Hinsicht auf die genannten vier Salzlösungen in der allgemeinen Gleichung:

$$\Lambda = \Lambda_2 - \frac{\alpha}{1 + c_2}(\Lambda_2 - \Lambda_1)$$

nicht α gleich Null, sondern bzw. gleich der obigen Zahl, so erhält man, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, durchweg noch genauere Werte für die molekularen Leitfähigkeiten.

Molekulare Leitfähigkeiten ternärer Elektrolyte.

Elektrolyt	$c =$	0·000	0·005	0·01	0·1	0·2	0·3	0·5	1·0
$MgCl_2$	Λ (ber.)	111·5	100·8	98·1	84·6	78·7	74·8	69·2	60·2
($\alpha = 0·017$)	Λ (beob.)	111·5	101·3	98·1	83·4	77·8	76·0	69·5	61·5
	Diff.	—	— 0·5	0·0	+ 1·2	+ 0·9	— 1·2	— 0·3	— 1·3
$CaCl_2$	Λ (ber.)	117·0	106·2	103·5	89·7	83·9	80·0	74·3	65·6
$\alpha = 0·039$)	Λ (beob.)	117·0	106·7	103·4	88·2	82·8	79·3	74·9	67·5
	Diff.	—	— 0·5	+ 0·1	+ 1·5	+ 1·1	+ 0·7	— 0·6	— 1·9
$SrCl_2$	Λ (ber.)	119·0	108·2	105·5	91·5	85·7	81·7	76·2	67·5
($\alpha = 0·058$)	Λ (beob.)	119·0	108·9	105·4	90·2	85·1	81·1	75·7	68·5
	Diff.	—	— 0·7	+ 0·1	+ 1·3	+ 0·6	+ 0·6	+ 0·5	— 1·0
$BaCl_2$	Λ (ber.)	120·4	109·7	106·9	92·2	86·5	82·7	77·4	69·3
($\alpha = 0·10$)	Λ (beob.)	120·4	111·3	106·6	90·8	85·2	83·0	77·3	70·1
	Diff.	—	— 1·6	+ 0·3	+ 1·4	+ 1·3	— 0·3	+ 0·1	— 0·8

Der Verlauf der Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werten Λ ist ein fast vollkommen gleichartiger. Die Gleichung:

$$\Lambda = \Lambda_2 - \frac{1}{(1 + 38k_3)(1 + c_2)}(\Lambda_2 - \Lambda_1) \tag{19}$$

kann somit zur genauern Berechnung der molekularen Leitfähigkeiten aller hier in Betracht gezogenen ternären Elektrolyte dienen.

Zusammenfassung.

Berechnet man mit Hinsicht auf irgend eine wässerige Lösung die infolge des Lösungsvorganges sich einstellende Konzentration c_r aus der Gefrierpunktserniedrigung Δ nach der Gleichung:

$$c_r = 0·705 \overset{10}{\log}(1 + \Delta) + 0·24\Delta + 0·004\Delta^2, \tag{1}$$

so lassen sich mit Hilfe der so erlangten Konzentration c_r und der übrigen für die betreffende Reaktion geltenden Gleichungen die Konzentrationen der einzelnen Molekülarten so berechnen, dass allen Forderungen des Massenwirkungsgesetzes genügt wird.

Speziell für binäre Elektrolyte, welche nach dem Schema:

$$\underset{(c_1)}{NaCl} = \underset{(c_2)}{Na} + \underset{(c_2)}{Cl}$$

zerfallen, ergeben sich leicht die Konzentrationen c_2 und c_1, für ternäre Elektrolyte, welche nach dem Schema:

$$\underset{(c_1)}{CaCl_2} = \underset{(c_3)}{CaCl} + \underset{(c_2)}{Cl}$$

$$\underset{(c_3)}{CaCl} = \underset{(c_4)}{Ca} + \underset{(c_2)}{Cl}$$

zerfallen, ergeben sich die Konzentrationen c_2, c_3, c_4, c_1 derart, dass für binäre Elektrolyte der Ausdruck:

$$\frac{c_2^2}{c_1} = k,$$

für ternäre Elektrolyte die Ausdrücke:

$$\frac{c_2 c_3}{c_1} = k_1 \text{ und: } \frac{c_2 c_4}{c_3} = k_2$$

innerhalb ausgedehnter Konzentrationsintervalle konstant sind.

Mit Hilfe der so erlangten Ionenkonzentrationen c_2 können für solche Elektrolyte die molekularen Leitfähigkeiten Λ berechnet werden.

Für starke binäre Elektrolyte (in den gegebenen Beispielen war $k > 0{\cdot}18$) gilt die Formel:

$$\Lambda = \Lambda_0 - 5{\cdot}63 \sqrt{\Lambda_0 c_2}, \tag{3}$$

worin Λ_0 die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung bezeichnet.

Für ternäre Elektrolyte kann allgemeiner gesetzt werden:

$$\Lambda = \Lambda_2 - \frac{1}{(1 + 38 k_3)(1 + c_2)}(\Lambda_2 - \Lambda_1), \tag{19}$$

worin:

$$k_3 = k_1 k_2, \quad \Lambda_1 = \Lambda_0 \frac{c_2}{2c}, \quad \Lambda_2 = \Lambda_0 - 4{\cdot}8 \sqrt{\Lambda_0} \sqrt[3]{c_2}$$

(Λ_0 = mol. Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung.)

Für schwache Elektrolyte sind k_3 und c_2 kleine Brüche; Gleichung (19) ist in diesem Falle nur wenig verschieden von der Gleichung von Arrhenius, $\Lambda = \Lambda_1$; für starke Elektrolyte ist k_3 gross, und es kann daher an Stelle der Gleichung die Beziehung treten $\Lambda = \Lambda_2$.

Der Gültigkeitsbereich der Gleichungen (3) und (19) umfasst die Konzentrationsintervalle von $c = 0$ bis $c = 1$.

Für mannigfache Literaturnachweise betreffs Gefrierpunktsbestimmungen und Leitfähigkeiten bin ich Herrn Dr. K. Drucker in Leipzig sehr zu Danke verpflichtet.

Mainz, den 23. November 1909.

Darf man aus negativen Dampfdruckkurven von Flüssigkeitsgemischen auf die Existenz von Molekularverbindungen schliessen?

Von

D. E. Tsakalotos.

(Eingegangen am 27. 11. 09.)

Experimentaluntersuchungen über die Dampfspannungskraft binärer Flüssigkeitsgemische sind von zahlreichen Forschern ausgeführt[1]). Wie Ostwald[2]) und v. Zawidzki[3]) gezeigt haben, weisen die Dampfdruckkurven der flüssigen Gemische drei Grundtypen auf: 1. normale, d. h. solche, die von den Verbindungsgeraden der beiden Dampfdrucke der reinen Komponenten nur sehr wenig abweichen; 2. positive, die in ihrer ganzen Länge weit oberhalb jener Verbindungslinie verlaufen, und 3. negative, die unterhalb der Verbindungslinie liegen.

Konowalow[4]) nimmt an, dass bei Fall 2 und Fall 3 die beiden Komponenten bis zu einem Gleichgewicht zu einer Verbindung zusammentreten, da die Partialdrucke durch die Formeln:

$$p_1 = P_1 x \pm K' P_1 x(1-x)^2 + \cdots$$
$$p_2 = P_2(1-x) \pm K'' P_2(1-x)x^2 + \cdots$$

gegeben sind, in welchen die Exponenten der Ausdrücke $P_1 x(1-x)^2$ und $P_2(1-x)x^2$, die Ordnung der chemischen Wechselwirkungen angeben. Wroczynski[5]) dagegen zeigte, dass die obigen Gleichungen nur Näherungsausdrücke der bekannten Duhem-Margulesschen Gleichungen darstellen.

Zawidzki und vor kurzem Dolezalek[6]) nehmen an, dass bloss bei Fall 3 (negative Dampfdruckkurve) beide Komponenten zu einer Verbindung zusammentreten, dagegen bei Fall 2 die Gesamtzahl der

[1]) Zusammenstellung der ganzen Literatur (bis 1900) bei Zawidzki, Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 197 (1900).

[2]) Lehrb. d. allgem. Chemie II, S. 617.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 35, 199 (1900).

[4]) Journ. Chim. Phys. 5, 1 (1907).

[5]) Journ. Chim. Phys. 6, 500 (1908).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 727 (1908).

Moleküle bei der Vermischung vermehrt wird, da die unvermischten Flüssigkeiten teilweise associiert sind, und der Associationsgrad bei der Vermischung abnimmt. Diese Überlegungen geben nicht nur ein qualitatives Bild der Beobachtungen, sondern erlauben auch, nach Dolezalek, die Dampfdruckwerte quantitativ zu berechnen, falls man für die Konstanten der Verbindung und der Association geeignete Zahlenwerte wählt.

In folgendem wird die Frage diskutiert, ob man aus negativen Dampfdruckkurven auf die Existenz einer Molekularverbindung zwischen den beiden Komponenten schliessen kann, und zwar bei Systemen, die nach der Zusammenstellung von Zawidzki eine solche Dampfdruckkurve aufweisen. Diese Systeme sind:

1. Wässerige Lösungen anorganischer Säuren.

Alle Systeme, deren Komponenten einerseits Wasser und anderseits eine anorganische Säure sind, weisen eine negative Dampfdruckkurve auf, wie man aus den Messungen Roscoes[1]) schliessen kann. Die Schmelzkurven, wie bekannt, zeigen ebenso, dass bei allen diesen Säuren in wässerigen Lösungen sich Hydrate bilden.

2. Pyridin und Fettsäuren.

Man kann a priori annehmen, dass sich Pyridin mit Fettsäuren chemisch verbindet. Die Kurven der innern Reibung[2]) zeigen auch ausgesprochene Maxima, aus welchen die Existenz einer solchen Verbindung sehr wahrscheinlich wird.

3. Aceton und Chloroform.

Eine sehr ausgesprochen negative Dampfdruckkurve zeigt das System Aceton—Chloroform[3]). Um die Schmelzpunktkurve zu bestimmen, habe ich Versuche angestellt; ich unterliess es aber, diese Untersuchung auszuführen, weil es erforderlich ist, dass das Gleichgewicht fest—flüssig sich rasch einstellt, wenn man dem Versuch Zutrauen schenken soll, und dies ist nicht von den Mischungen von Chloroform—Aceton zu erwarten, da dieselben so stark viskos sind, dass sie schwer kristallisieren[4]).

[1]) Lieb. Ann. **116**, 203 (1860); **121**, 353 (1861) — und Dittmar, ebenda **112**, 327 (1859).

[2]) Tsakalotos, Bull. soc. chim. [4] **3**, 241 (1908).

[3]) Zawidzki, Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 199 (1900).

[4]) Dieser Fall ist schon früher bei mehrern binären Gemischen, deren Komponenten zu einer Molekularverbindung zusammentreten, bemerkt worden. Vgl. Kremann, Thermische Analyse, Stuttgart 1909, S. 35. — Tsakalotos, Bull. soc. chim. [4] **5**, 400 (1909).

Die Kurve der innern Reibung[1]) ist positiv, und die Ausflusszeit erreicht den maximalen Wert bei der Konzentration 1 Mol Aceton + 1 Mol Chloroform.

	Ausflusszeit (in Sekunden)
Aceton	80
Aceton + Chloroform (1 Mol : 1 Mol)	84
Chloroform	72·5

Für das Auftreten einer Verbindung zwischen Aceton und Chloroform spricht ferner die beteutende Wärmeentwicklung, die beim Vermischen der beiden Körper stattfindet[2]).

Eine solche Verbindung wäre ein Analogon der bekannten Friedelschen Verbindung; es wäre eine Verbindung des vierwertigen Sauerstoffes:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big\rangle C{=}O{=}CHCl_3.$$

4. Methyläther und Chlorwasserstoff.

Bei dem Gemische Methyläther und Chlorwasserstoff wurde von Friedel[3]) die Bildung einer Verbindung von der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big\rangle O{=}HCl$$

ganz unzweideutig festgestellt.

5. Methylalkohol und Äthyljodid.

Wanklyn[4]) fand, dass die Dampfdruckkurve dieses Systems negativ ist. Die Bestimmung der Schmelzkurve bietet grosse Schwierigkeiten wegen der grossen Neigung der Alkohole zur Überschmelzung. Für die innere Reibung bei 20° habe ich folgende numerische Werte bekommen:

Methylalkohol in 100 Gewichtsteilen	Ausfluss-zeit	d^{20}_{4}	$\eta \frac{dyn}{qcm}$
0	13·4	1·934	0·006461
26·8	18·8	1·348	0·006320
68·7	25·2	0·9656	0·006068
100	30·2	0·7932	0·005972

Aus diesen Messungen geht hervor, dass die beobachteten Werte sehr wenig unterhalb des nach der Mischungsregel berechneten liegen, d. h. das System besitzt eine ganz normale Reibungskurve. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass keine chemischen Wirkungen zwischen

[1]) Tsakalotos, Bull. soc. chim. [4] 3, 239 (1908).

[2]) Beim Vermischen gleicher Volumina Aceton und Chloroform erhält man eine Temperatursteigerung von etwa 10° (Dolezalek, Zeitschr. f. physik. Chemie 64, 231 (1908).

[3]) Bull. Soc. Chim. 24, 160 (1875). [4]) Proceed. Roy. Soc. 12, 534 (1863).

den beiden Komponenten stattfinden. Die Mischungswärme ist negativ — beim Vermischen gleicher Volumina Methylalkohol und Äthyljodid erhält man eine Temperaturerniedrigung von etwa 5° — was auch für die obige Annahme spricht.

6. Ameisensäure und Wasser.

Aus den Messungen von Konowalow[1]) und Roscoe[2]) geht hervor, dass die Dampfdruckkurve negativ ist und ein Minimum bei der Konzentration $4\,CH_2O_2 . 3\,H_2O$ auftritt. Kremann[3]) untersuchte die Schmelzkurve dieses binären Gemisches. Dieselbe zeigt den bei zwei nicht zu einer Verbindung zusammentretenden Stoffen normalen Verlauf, indem sie aus zwei unter einem endlichen Winkel sich schneidenden Ästen besteht. Die Schmelzpunkte der Mischungen von Ameisensäure und Wasser zeigen daher, dass kein Hydrat der Ameisensäure in fester Form existenzfähig ist.

Es wäre möglich, anzunehmen, dass Ameisensäure und Wasser in eine sehr lockere Verbindung zusammentreten, und diese Verbindung wäre bloss in flüssiger Phase existenzfähig. Die Messungen der Reibungskoeffizienten haben gezeigt[4]), dass die innere Reibung der Mischungen Werte besitzt, die wenig unterhalb der nach der Mischungsregel berechneten liegen. Ebenso zeigt die Dichte einer sehr geringe Abweichung gegen die nach der Mischungsregel berechnete.

Alle diese Messungen zeigen, dass die Existenz eine Verbindung zwischen Ameisensäure und Wasser auszuschliessen ist[5]).

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass eine negative Totaldampfdruckkurve nicht immer mit der Existenz einer Molekularverbindung zwischen den beiden Komponenten eines binären Gemisches verbunden ist. Es gibt einige binäre Gemische und besonders das Gemisch Ameisensäure—Wasser, bei welchem Minima der Dampfdrucke vorkommen, und doch scheint bei diesen Gemischen die Existenz einer Verbindung zwischen den beiden Komponenten ausgeschlossen zu sein.

[1]) Wied. Ann. **14**, 34 (1881). [2]) Lieb. Ann. **125**, 319 (1862).
[3]) Sitzungsber. d. W. Akad. d. Wiss. **116**, 795 (1907).
[4]) Tsakalotos, Compt. rend. **146**, 1146 (1908).
[5]) Es ist merkwürdig, dass bei den meisten Lehrbüchern der organischen Chemie die Existenz eines definierten Hydrates der Ameisensäure von der Zusammensetzung $4\,CH_2O_2 + 3\,H_2O$ angenommen ist. Vgl. Richters, Organische Chemie, Bonn 1909, S. 266.

Athen, Chemisches Laboratorium der Universität.

Heterogene Gleichgewichte bei dissociierenden Verbindungen.

Zweiter Teil.

Von

F. E. C. Scheffer.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 11. 09.)

Im ersten Teile dieser Arbeit[1]) wurde die Wahrscheinlichkeit des Auftretens kritischer Endpunkte auf der Dreiphasenlinie einer dissociierenden Verbindung besprochen. Nachdem theoretisch die Bedingungen für das Auftreten dieser Erscheinungen besprochen waren, wurden experimentell einige Systeme untersucht, wo eine kritische Erscheinung der an Verbindung gesättigten Lösungen auftritt. Es zeigte sich, dass in den Systemen Ammoniak-Schwefeldioxyd, Salzsäure-Ammoniak, Schwefelwasserstoff-Ammoniak und Kohlensäure-Ammoniak kritische Endpunkte auftreten, während die Systeme, wo erwartet werden konnte, dass nur ein Teil der kritischen Linie und der Dreiphasenlinie realisierbar sein würde, fortgelassen wurden. Von den genannten Systemen ist nur das System Schwefelwasserstoff-Ammoniak für eine quantitative Untersuchung geeignet, wiewohl auch hier experimentelle Schwierigkeiten auftreten, da die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Quecksilber nur schwierig unschädlich gemacht werden konnte.

Bevor wir zur Beschreibung der Resultate übergehen, schicke ich einige theoretische Betrachtungen über diese kritischen Erscheinungen im allgemeinen voraus.

Theoretische Deduktion einiger Schnitte durch die Raumfigur mit kritischen Endpunkten.

Weil im ersten Teil sich ergeben hat, dass die meisten kritischen Endpunkte auf dem Dreiphasenast an der Seite der meist flüchtigen Komponente auftreten (Typus I im ersten Teil Seite 218), sind auch

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 214 (1910).

für diesen Fall, siehe Fig. 1, die Schnitte konstruiert worden, welche eine Abweichung zeigen von den korrespondierenden Schnitten der gewöhnlichen Raumfigur Bakhuis Roozebooms.

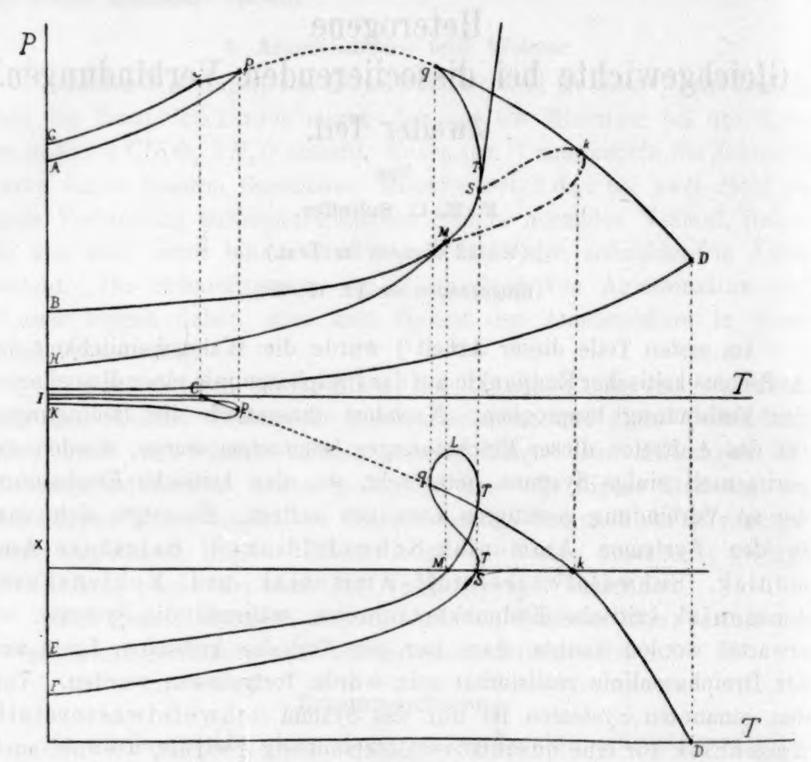


Fig. 1.

Px-Schnitte.

In Fig. 2 ist eine Reihe Px-Schnitte konstruiert worden durch die Raumfigur zwischen dem Punkt C (Fig. 1), der kritischen Temperatur der ersten Komponente und der Maximumtemperatur der Dreiphasenlinie. Der Schnitt vom Punkte C (Fig. 1) ist ausgezeichnet in Fig. 2a. Wir sehen hier, dass bei der kritischen Temperatur der ersten Komponente (A) die Löslichkeit der zweiten Komponente in der Flüssigkeit D und dem Dampf C unter Dreiphasendruck gering ist; dies ist an der B-Seite nicht der Fall.

Bei einer etwas höher liegenden Temperatur (Fig. 2b) findet man bei einer kleinen Konzentration mit Bezug auf die zweite Komponente die Kontinuität von Flüssigkeit und Dampf; dies ist also der

kritische Punkt der an Verbindung ungesättigten Lösung. Dieser Schnitt gilt also für eine Temperatur der kurzen kritischen Linie Cp aus Fig. 1.

Fig. 2c ist der Schnitt, der eben durch den kritischen Endpunkt

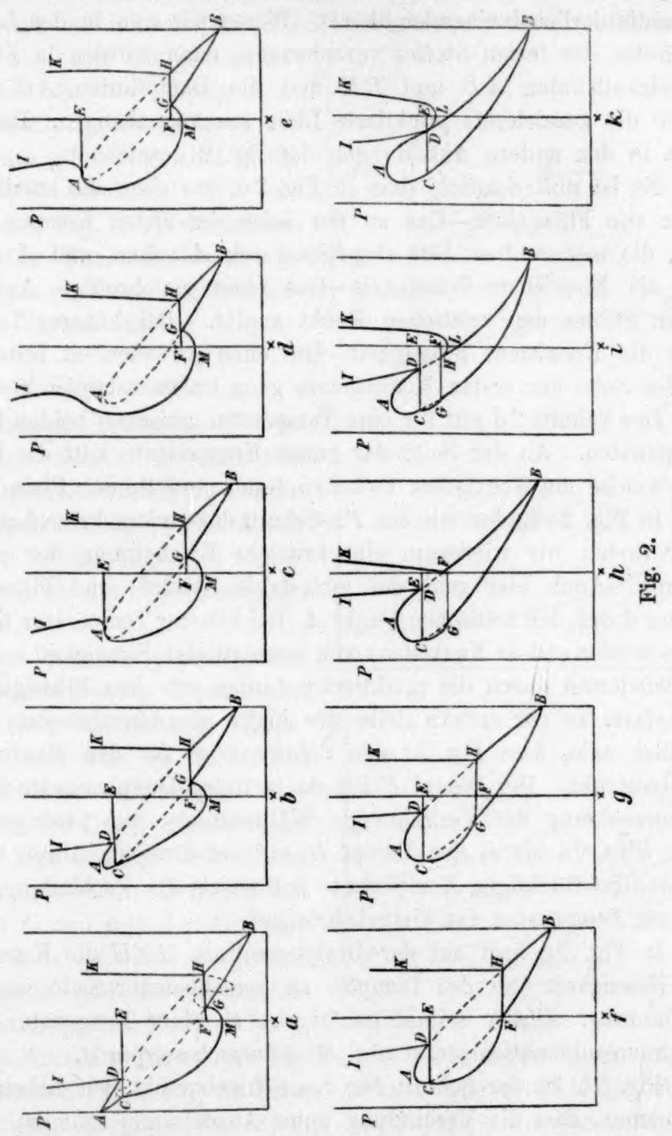


Fig. 2.

p geht (Fig. 1). Hier ist die kritische Phase eben an Verbindung gesättigt. Während also in Fig. 2a bei einem Drucke unterhalb des Dreiphasendruckes die feste und die gasförmige Phase koexistieren und

oberhalb desselben die feste und flüssige, wo dann Flüssigkeit- und Dampfast durch den metastabilen und labilen punktierten Ast zusammenhängen, gehen in Fig. 2c der Gas- und Flüssigkeitsast im stabilen kritischen Punkte A kontinuierlich ineinander über[1]). Wären wir nun in der Lage, dem Auftreten des festen Stoffes vorzubeugen, dann würden in Fig. 2a die Flüssigkeitslinien AD und BH und die Dampflinien AC und GB durch die gezeichnete punktierte Linie zusammenhängen. Dasselbe ist auch in den andern Abbildungen der Fig. 2 gezeichnet.

Es ist nun deutlich, dass in Fig. 2c, wo eben die stabile Koexistenz von Flüssigkeit—Gas an der Seite der ersten Komponente aufhört, die metastabilen Äste ebenfalls durch A gehen, und A also auch für die Koexistenz Flüssigkeit—Gas ohne gleichzeitige Anwesenheit festen Stoffes den kritischen Punkt angibt. Bei höherer Temperatur liegt die Koexistenz Flüssigkeit—Gas ohne Anwesenheit festen Stoffes an der Seite der ersten Komponente ganz im metastabilen Gebiete.

Der Schnitt 2d gilt für eine Temperatur zwischen beiden kritischen Endpunkten. An der Seite der ersten Komponente tritt die Linie MJ auf, welche die Koexistenz zwischen fester und fluider Phase angibt.

In Fig. 2e finden wir den Px-Schnitt des andern kritischen Punktes. Hier finden wir wiederum eine kritische Erscheinung der gesättigten Lösung. Auch hier geht der metastabile Dampf- und Flüssigkeitsast wieder durch den kritischen Punkt A. Bei höherer Temperatur finden wir dann wieder stabile Koexistenz von ungesättigter Flüssigkeit und Dampf, die wiederum durch die punktierten Linien mit dem Flüssigkeits- und Dampfaste an der andern Seite der Figur zusammenhängen. Es wird deutlich sein, dass Fig. 2f den Schnitt zeigt für den Maximumsublimationspunkt. Der Dampf F hat da ja unter Dreiphasendruck die Zusammensetzung der Verbindung. Während also bei niedriger Temperatur (Fig. 2a bis e) der Dampf G auf der Dreiphasenlinie mehr von der wenigst flüchtigen Komponente enthält als die Verbindung, tritt bei höherer Temperatur das Umgekehrte auf.

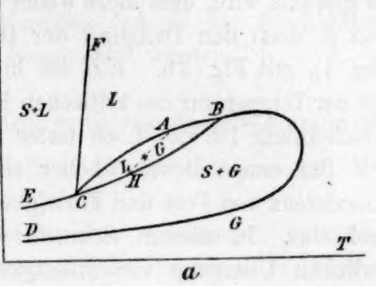
In Fig. 2g liegt auf der Dreiphasenlinie GFH die Konzentration der Flüssigkeit und des Dampfes an verschiedener Seite von der der Verbindung. Dieser Schnitt gehört also zu einer Temperatur zwischen Maximumsublimationspunkt und Minimumschmelzpunkt.

Fig. 2h ist der Schnitt für den Schmelzpunkt (wir haben hier angenommen, dass die Verbindung unter Ausdehnung schmilzt, dass also

[1]) Das teils stabile, teils metastabile Zwischenstück ist schematisch angegeben worden.

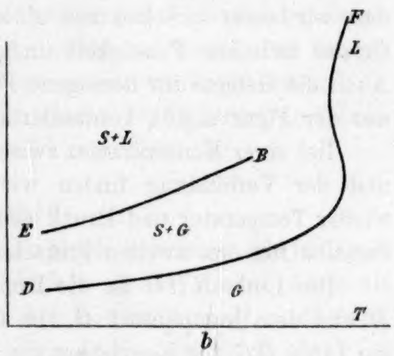
der Wert für $\frac{dp}{dT}$ auf der Schmelzlinie positiv ist). Die Flüssigkeit hat hier die Zusammensetzung der Verbindung erreicht.

Es wird deutlich sein, dass Fig. 2i einen Schnitt zwischen Minimumschmelzpunkt und der Maximumtemperatur der drei Dreiphasenlinie darstellt; und dass Fig. 2k für diese letzte gilt. Hier sind ja die beiden Dreiphasenlinien *CDE* und *GFH* aus Fig. 2i zusammengefallen. Der Punkt *L* ist also in dieser Figur ein Punkt der Schmelzlinie der Verbindung.



PT-Schnitte.

Während gewöhnlich die Raumfigur mittels *Px*-Schnitten und nötigenfalls mittels *Tx*-Schnitten angegeben wird, scheint es mir nützlich, bei der folgenden Untersuchung auch die *PT*-Schnitte zu benutzen.



Diese Schnitte geben ja den wirklich auftretenden Zustand und die wirklich auftretenden Änderungen, wenn man ein bestimmtes Gemisch unter variierenden Temperaturen und Drucken untersucht.

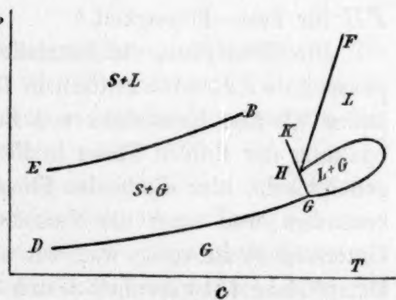


Fig. 3.

In Fig. 3 sind drei dieser Schnitte gezeichnet. Zwischen den Punkten *C* und *p* in der *Tx*-Figur (Fig. 1), d. h. zwischen der ersten Komponente und der Konzentration des kritischen Endpunktes *p*, wird ein Schnitt auftreten der Fig. 3a[1]). *A* ist in dieser Figur ein Punkt der kritischen Linie *Cp*; da haben wir also eine kritische Erscheinung ungesättigter Lösung. Das Gebiet *ACB* zeigt die Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf. Die Linie *ECB* ist die Dreiphasenlinie mit

[1]) Einige dieser *PT*-Schnitte wurden schon von **van der Waals** (Kon. Acad. van Wetenschappen Amsterdam 28. Nov. 1903) besprochen.

dem Schmelzpunkte C und dem Sublimationspunkt B. Die in jedem Gebiete auftretende stabile Phase oder Phasen sind durch L (Flüssigkeit), G (Dampf) und S (Fest) angedeutet.

Für eine Konzentration, die zwischen den kritischen Endpunkten so gewählt wird, dass diese weder den Flüssigkeitsast der Dreiphasenlinie von p, noch den Dampfast der Dreiphasenlinie von q schneidet (siehe Fig. 1), gilt Fig. 3b. EB ist hier die Dreiphasenlinie; B liegt hier bei der Temperatur des kritischen Endpunktes p (Fig. 1); bei der kritischen Erscheinung ist also noch fester Stoff anwesend.

Bei einem Drucke, höher als dem der Dreiphasenlinie EB, tritt Koexistenz von Fest und Flüssigkeit auf, unterhalb dieser Linie von Fest und Gas. In diesem Schnitte sehen wir also wieder den kontinuierlichen Übergang von Flüssigkeit in Gas; hier ist es also deutlich, dass wir besser sprechen von einer Koexistenz Fest—Fluide, denn eine Grenze zwischen Flüssigkeit und Gas würde ja ganz willkürlich sein. Auch die Gebiete für homogene Flüssigkeit und Dampf hängen, wie sich aus der Figur ergibt, kontinuierlich zusammen.

Bei einer Konzentration zwischen dem zweiten kritischen Endpunkt und der Verbindung finden wir den Schnitt Fig. 3c. B gibt hier wieder Temperatur und Druck des ersten kritischen Endpunktes; K gibt dasselbe für den zweiten kritischen Endpunkt.

Die Linie KHG ist die Dreiphasenlinie mit dem Flüssigkeitspunkt H und dem Dampfpunkt G. In G schliesst sich dieser Dreiphasenlinie die Linie DG für Koexistenz von Fest und Dampf an, bei H die Linie FH für Fest—Flüssigkeit.

Die Flüssigkeit, die koexistiert mit Fest und Dampf auf der Dreiphasenlinie EB, wird kritisch in B. Bei Temperaturen zwischen B und K haben wir also Koexistenz von Fest und Fluide. In K tritt wiederum Spaltung der fluiden Phase in Flüssigkeit und Dampf auf. Man würde geneigt sein, hier die beiden Flüssigkeiten als verschieden zu betrachten, besonders weil auch die Viskosität der Flüssigkeiten meistens grosse Unterschiede aufweist; weil wir aber durch die metastabile Flüssigkeit-Dampffläche (Abwesenheit festen Stoffes) kontinuierlich von der einen zur andern Flüssigkeit gelangen können ohne Übergang auf andere Phasen, verdient es den Vorzug, nur von einer Flüssigkeit zu sprechen, die jedoch bei bestimmter Konzentration nur bei niedriger und höherer Temperatur neben Dampf stabil auftreten kann, während diese bei mittlerer Temperatur nur als fluide Phase auftritt.

Von den genannten PT-Schnitten sind nur die drei wenigst komplizierten betrachtet worden; die Schnitte in der Nähe von p und q

sind etwas komplizierter. Wir haben die Betrachtung dieser Schnitte unterlassen, weil wir diese bei der Übersicht der Erscheinungen nicht brauchen; das eigenartige Betragen dieser Systeme kommt genügend durch die Figg. 3a, b und c zum Vorschein.

Beim System Schwefelwasserstoff—Ammoniak werden noch einige andere *PT*-Schnitte benutzt werden, welche jedoch der Deutlichkeit wegen bei den Beobachtungen selbst besprochen werden.

Quantitative Untersuchung des Systems Schwefelwasserstoff—Ammoniak.

Das System $H_2S - NH_3$ wurde mittels zweier verschiedenen Methoden untersucht.

1. Methode mit Röhrchen, die mit einem bestimmten Gemische gefüllt und zugeschmolzen wurden, deren Erscheinungen beim Erhitzen studiert wurden. Hier wird also mit konstantem Volumen gearbeitet (die Ausdehnung des Glases ausser acht gelassen); Druck und Temperatur können also nicht unabhängig voneinander variiert werden.

2. Methode mit der Pumpe von Cailletet, wobei Druck und Temperatur unabhängig voneinander variiert werden können.

Erste Methode.

Die Röhrchen wurden gefüllt mittels eines Apparates, wie in Fig. 4 gezeichnet ist. Ammoniak wurde im Kolben *A* aus starker Ammonia liquida (*SG* 0·900) bereitet, die durch den Hahntrichter *B* in den evakuierten Kolben *A* zugelassen wurde. Das Gas wurde in *C* über *CaO* getrocknet[1]).

Für die Bereitung des Schwefelwasserstoffs wurde zuerst in den evakuierten Kolben *D* eine Lösung von *NaSH* zugelassen[2]); dann wurde mittels desselben Hahntrichters verdünnte Schwefelsäure zugefügt. Das Gas wurde über P_2O_5 im Rohre *F* getrocknet[1]).

Nach einigen Modifikationen kam ich zur folgenden Arbeitsweise: Aus Röhren von leicht schmelzbarem Jena-Glas (etwa 10 mm äusserem und 3 bis 4 mm innerem Durchmesser) wurden Röhrchen hergestellt von folgender Form (Fig. 5). Das Rohr hatte eine totale Länge von

---

[1]) Es wurden zur Trocknung der Gase nicht einer, sondern mehrere Trockenapparate verwendet.

[2]) Die Lösung von *NaSH* wurde bereitet, indem man Schwefelwasserstoff durch eine konzentrierte Lösung von Natron leitete, dann wurde Barytwasser zugefügt, um die im Handelsnatron anwesende Kohlensäure zu präcipitieren; die Lösung wurde dann dekantiert oder schnell abgesogen; meistenfalls war die Lösung ganz farblos und blieb unverändert, wenn sie von der Luft abgeschlossen war.

etwa 12 cm; auf eine Entfernung von etwa 8 cm vom untern Ende wurde bei *D* eine kapillare Verengung geschmolzen; das ebenfalls kapillare Stück *B* hatte eine Länge von etwa 1 cm. Mit dem Ende *A* wurde das Röhrchen

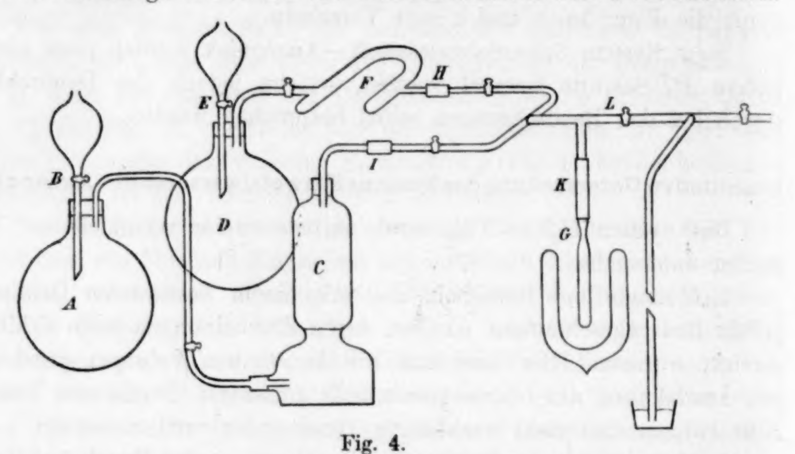


Fig. 4.

mittels Kautschuk mit dem Teil *K* des Apparates (Fig. 4) verbunden. Das Röhrchen wurde gewogen, mit dem Apparat verbunden, mit der Wasserpumpe evakuiert und mit Ammoniak gefüllt unter Abkühlung mit Kohlensäure und Alkohol im Dewarschen Gefässe. War ein genügendes Quantum Ammoniak kondensiert, was nach langer Übung ziemlich genau geschätzt werden konnte, so wurde die Röhre bei *B* abgeschmolzen und mit dem abgeschmolzenen Teile *A* gewogen; hieraus wurde die kondensierte Menge berechnet.

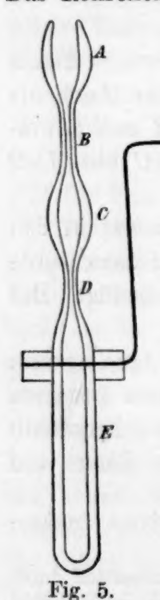


Fig. 5.

Das Röhrchen wurde dann wieder ins Kühlgefäss gebracht mittels eines Korkstreifens, mit Kupferdraht versehen, der sich auf den Rand des Dewarschen Gefässes stützte (siehe Fig. 5). Mittels eines scharfen Glasmessers wurde das kapillare Ende *B* geritzt, das mittels eines glühenden Glasstäbchens leicht und ohne merkbaren Glasverlust zersprang. Das Röhrchen wurde dann sofort wieder mit dem Apparat verbunden (der Quetschhahn auf *K*, Fig. 12, war geschlossen). Der Apparat wurde evakuiert, der Quetschhahn wurde einen Moment geöffnet, um den Druck im Röhrchen zu senken (das Ammoniak konnte hierbei nicht merkbar verdampfen, weil der Druck bei — 80° geringer als 2 cm ist), und Schwefelwasserstoff wurde eingelassen,

der sogleich auf dem flüssigen Ammoniak eine feste Kruste von NH_4HS bildete; hierüber kondensierte sich dann der flüssige Schwefelwasserstoff; gewöhnlich waren die beiden Flüssigkeiten also von einer festen Kruste voneinander getrennt. War eine genügende Menge Schwefelwasserstoff kondensiert worden, dann wurde bei D zugeschmolzen. Die Wägung des gefüllten Rohres mit den Enden A und C und dem zersprungenen Ende B lieferte das Quantum Schwefelwasserstoff.

Diese Methode wurde gebraucht an der H_2S-Seite des Systems; es musste deshalb noch eine Korrektion angebracht werden; das Röhrchen war zuerst offen gewogen, dann mit Ammoniak, während die Luft vertrieben war. Ist nun das kondensierte Quantum Ammoniak gering (H_2S-Seite), dann muss dieses Gewicht für die zuerst mitgewogene Luft korrigiert werden. Das Quantum Schwefelwasserstoff war dagegen gross; der geringe Glasverlust, der nur einen Fehler im Quantum H_2S verursachen könnte, ist deshalb zu vernachlässigen. Ausserdem ergab sich, wie später erwähnt werden soll, dass verschiedene Röhrchen, gefüllt mit nur wenig voneinander abweichenden Konzentrationen, praktisch dieselben Resultate lieferten, was für die Genauigkeit der Methode zeugt.

Diese Methode wurde gebraucht für die Bestimmung der Dreiphasenlinie des Punktes p (Fig. 1) und der kritischen Linie an der H_2S-Seite.

Die Bestimmung der kritischen Punkte lieferte keine Schwierigkeiten (Linie Cp, Fig. 1). Das Röhrchen wurde so weit gefüllt, dass der Meniskus bei der kritischen Temperatur immer in der Mitte verschwand. Nach einiger Übung, wobei der ziemlich grossen Ausdehnung des flüssigen H_2S Rechnung getragen wurde, gelang dies genügend; der Meniskus verschwand meistens nicht genau in der Mitte, aber das Fortlaufen geschah doch jedenfalls schnell mit gleichzeitigem Auftreten des bekannten kritischen Nebels. Die beobachtete Temperatur wird also nur sehr wenig von der kritischen abweichen.

Die Bestimmung der Flüssigkeitspunkte der Dreiphasenlinie lieferte aber Schwierigkeiten; bei dieser Bestimmung sollen die feste und die Gasphase gleichzeitig verschwinden; dies wird aus einer Betrachtung der Fig. 3a deutlich sein. Wenn wir uns denken, dass der Zustand in der Röhre durch den Punkt E angegeben wird, dann werden wir bei Erwärmung die folgenden Erscheinungen beobachten können:

Ist die Menge Flüssigkeit gering, dann wird diese bei der Temperaturerhöhung verschwinden; wir bekommen dann Koexistenz fester und gasförmiger Phase. Wir verlassen dann die Dreiphasenlinie und

treten in das Gebiet $S + G$, wo dann der Druck mit der Temperatur weniger steigen wird als auf der Dreiphasenlinie.

Ist die Menge Dampf gering, dann wird diese bei Erwärmung verschwinden, und werden wir in das Gebiet $S + L$ treten, wo der Druck viel schneller steigt als auf der Dreiphasenlinie.

Ist endlich die Menge Fest gering, dann werden wir wiederum beim Verschwinden dieser Phase die Dreiphasenlinie verlassen und in das Gebiet $L + G$ gelangen, wo ebenfalls die Drucksteigung schneller sein wird als auf der Dreiphasenlinie.

Wenn wir also einen Flüssigkeitspunkt (C in Fig. 3a) beobachten wollen, wo das Gemisch eben ganz flüssig ist, aber doch neben Fest und Dampf bestehen kann (d. h. unter Dreiphasendruck), wird die Menge Flüssigkeit natürlich grösser gewählt als die, welche für die Beobachtung des kritischen Punktes auf der Linie Cp (Fig. 1) für dasselbe Gemisch nötig ist; die Flüssigkeit wird also nie verschwinden. Wir werden also nie die Dreiphasenlinie verlassen können, um in das Gebiet $S + G$ zu treten.

Nun ist gleichzeitiges Verschwinden von Gas und Fest nur bei Zufall genau zu realisieren. Praktisch läuft es darauf hinaus, dass beim Verschwinden des festen Stoffes etwas Gas und beim Verschwinden des Gases eine geringe Menge fester Phase übrig ist. Im ersten Falle werden wir also der Dreiphasenlinie folgen bis zu einem Punkt, der bei höherer Temperatur liegt als C (Fig. 3a), um dort ins Gebiet $L + G$ zu treten; im zweiten Falle werden wir bei Erwärmung C nicht erreichen, aber zuvor in das $S + L$-Gebiet eintreten. Im ersten Falle ist also die Bestimmung des Flüssigkeitspunktes zu hoch, für den zweiten Fall zu niedrig.

Es ist jedoch wünschenswert, nicht nur weil die Wahrscheinlichkeit gross sein würde, dass das Rohr zerspringt beim Verschwinden der Dampfphase, sondern auch weil das Übrigbleiben einer geringen Menge Gas durch die geringe Dichte mit Bezug auf den festen Stoff kleinere Fehler verursachen wird, das Rohr immer so zu füllen, dass beim Verschwinden des festen Stoffes immer noch etwas Gas übrig ist, aber so wenig wie möglich[1]).

[1]) Wenn das Gas zuerst verschwindet, würde man genauere Resultate bekommen bei weiterer Erhitzung, bis auch der feste Stoff verschwindet. Dies liefert dann einen Punkt der Linie CF, der mit Bezug auf Temperatur höher liegen wird, als C, aber doch durch die schnelle Steigung dieser Linie nur wenig von C verschieden sein wird. Es ist jedoch deutlich, dass der schnell steigende Druck fast immer das Rohr zersprengen wird.

Bei der Untersuchung des Systems Äther—Anthrachinon gelangt Smits zur Konklusion, dass die geringe restierende Menge Dampf nur geringe Fehler bei der Bestimmung der Flüssigkeitspunkte verursacht. Wir finden hier eine Bestätigung dafür, indem die Beobachtungen der Flüssigkeitspunkte an der NH_3-Seite mit denen, die mit der Cailletetmethode gefunden waren, eine regelmässige Flüssigkeitslinie lieferten.

Gelingt es, das Rohr so zu füllen, dass beim Verschwinden des festen Stoffes die Dampfphase ein Viertel oder weniger des Totalvolumens einnimmt, so darf der beobachtete Punkt als ein Punkt der Flüssigkeitslinie betrachtet werden.

Es wird aus dem Obenstehenden deutlich sein, dass eine solche Füllung des Rohres nur nach langer Übung zu realisieren ist. Das Experimentieren wird ausserdem durch die ziemlich geringe Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur erschwert. Eine kleine Konzentrationsänderung gibt dann eine grosse Änderung der Temperatur des Verschwindens der festen Phase. Es ist dann schwierig, der Ausdehnung der Flüssigkeit Rechnung zu tragen.

Es ist mir nach langer Zeit gelungen, eine Sechszahl dieser Punkte auf der Dreiphasenlinie von p (Fig. 1) zu bestimmen, die wohl nicht alle der Forderung des gleichzeitigen Verschwindens der festen und gasförmigen Phase genügen, wo doch beim Verschwinden der festen Phase das Gasvolumen gering war mit Bezug auf das Totalvolumen des Rohres. Es ergab sich ausserdem, dass bei Gemischen, wo die restierende Gasmenge gross war, der beobachtete Punkt bei höherer Temperatur lag, als erwartet wurde, was mit der obenstehenden Besprechung von Fig. 3a übereinstimmt.

Bevor wir zur Besprechung der Resultate gelangen, sei hier die Methode beschrieben, die bei den Beobachtungen bei Erwärmung gebraucht wurde. Ein Wechselstrom mit einer Spannung von 110 Volt lief durch einen Glühlampenwiderstand E (Fig. 6) von 25 Lampen von 32 Kerzen und zwei Widerständen, miteinander in Nebenschaltung, durch einen dicken Kupferdraht F, der an einer Spirale von dünnem Nickelindraht befestigt war. Diese Spirale wurde in ein Batterieglas von etwa zwei Liter Inhalt gesetzt, für etwas mehr als die Hälfte mit Paraffinöl gefüllt. Mittels des Stromes durch C und D, der durch Einschaltung einer beliebigen Zahl von Glühlampen verstärkt werden konnte, wurde das Ölbad erwärmt. Durch diese Apparatur war ich imstande, die Temperatur lange Zeit auf 0·2° konstant zu halten. Die Röhrchen wurden auf in Fig. 6 gezeichneter Weise mittels Kupferdrähten ins Ölbad aufgehängt. Am Drahte K war ein Seil befestigt, das mit der Hand

bewegt werden konnte, um eine gute Mischung im Röhrchen zu erzielen. Die Lösungen an der H_2S-Seite sind alle so dünnflüssig, dass der Inhalt durch diese Bewegung leicht vom einen zum andern Ende

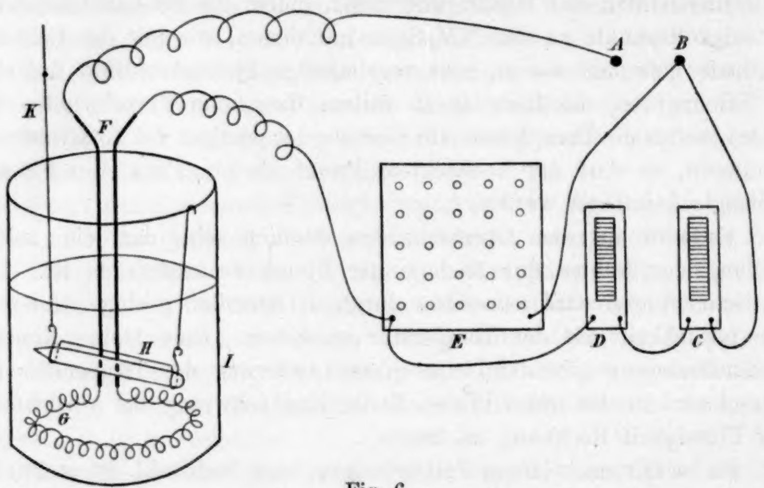


Fig. 6.

fliesst. Die Temperatur wurde an einem Anschützthermometer abgelesen, das mit einem Normalthermometer kontrolliert war, nachdem durch eine vorläufige Bestimmung mit einem gewöhnlichen Thermometer sich gezeigt hatte, dass das Rohr dem Druck widerstehen konnte. Das Quecksilberreservoir des Thermometers war mit dünner Kupfergaze versehen; hierdurch blieb das Thermometer bei Explosionen geschützt. (Thermometer und Rühreinrichtung sind in Fig. 6 der Deutlichkeit wegen nicht angegeben.)

Das erste Stück der kritischen Kurve.

(Linie *Cp*, Fig. 1.)

Der Anfang dieser Linie ist der kritische Punkt des reinen Schwefelwasserstoffes, der mit der Cailletetmethode (siehe später) zu **99·6**° bestimmt wurde.

In der folgenden Tabelle sind die Konzentrationen der Gemische mit den kritischen Punkten und einige Bemerkungen, die sich auf die Füllung der Röhren beziehen, vereinigt.

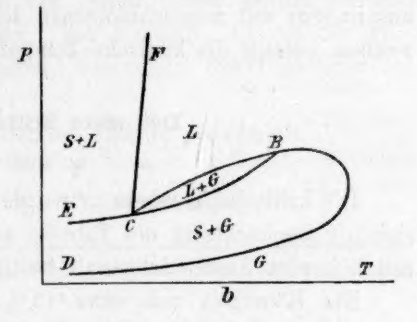
Im letzten Rohre blieben bei der kritischen Temperatur noch einige Kristallplatten übrig. Die sieben Bestimmungen, die in nachstehender Tabelle angegeben sind, sind in Fig. 7 graphisch dargestellt. Die kritische Linie steigt also gleichmässig vom kritischen Punkte des Schwefelwasserstoffes zum Punkte *p* (Fig. 1), wo die gesättigte Lösung den

kritischen Zustand erreichte. Dieser Punkt liegt also bei 102·8° und zwischen 8·2 und 8·6% Ammoniak.

Konzentration NH_3	Konzentration H_2S	Kritische Temperatur	Bemerkungen
0	100	99·6	Siehe oben
5·3	94·7	101·7	Der Meniskus verschwindet nach oben
6·3	93·7	102·0	„ „ „ „ „
6·4	93·6	102·4	„ „ „ in der Mitte
7·7	92·3	102·6	„ „ „ „ „ „
8·2	91·8	102·8	„ „ „ nach unten
8·6	91·4	102·8	„ „ „ „ „

Fig. 7.

Für die Konzentration des Punktes p wird also 8·4% Ammoniak genommen werden. Die beobachtete Temperatur des kritischen Endpunktes wird jedoch etwas von der wahren Temperatur abweichen können. Das Volumen des Rohres war etwas grösser als das kritische Volumen; der Meniskus verschwand deshalb nach unten; die beobachtete Temperatur wird deshalb etwas zu niedrig liegen können.



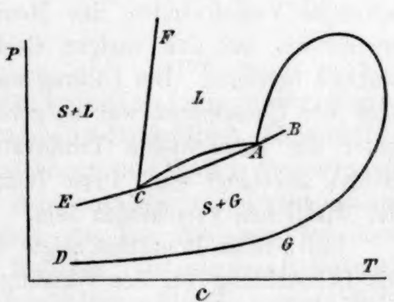


Fig. 8.

Um dies deutlich zu machen, sind in Fig. 8 drei PT-Schnitte konstruiert. Fig. 8a ist ein Schnitt für eine Konzentration, etwas mehr nach der H_2S-Seite als p[1]). In Verbindung mit den Besprechungen dieser Schnitte wird es deutlich sein, dass wir hier eine kritische Erscheinung einer ungesättigten Lösung beobachten; wir gehen dann von niedriger Temperatur die Dreiphasenlinie ECB entlang und ver-

[1]) Diese Figur ist identisch mit Fig. 3a.

lassen diese bei H. Hier verschwindet der feste Stoff; die Lösung wird ungesättigt, und wir gehen durch das Gebiet $L + G$, um bei A die Phasen identisch werden zu sehen.

In Fig. 8b, die eben für den Punkt p gilt, finden wir die kritische Erscheinung, indem wir bis B der Dreiphasenlinie folgen; der Punkt A aus Fig. 8a ist hier eben mit B zusammengefallen.

In Fig. 8c, gezeichnet für ein Gemisch, das etwas mehr nach der NH_3-Seite liegt, bekommen wir wiederum die kritische Erscheinung am Ende der Dreiphasenlinie in B. Während in Fig. 8b in B der feste Stoff eben verschwunden war, ist dieser hier noch neben den kritisch werdenden Phasen anwesend. Es ist deutlich, dass die siebente Beobachtung aus der Tabelle diesen Fall repräsentiert.

Wenn wir nun zwischen A und B (in Fig. 8c) die Dreiphasenlinie verlassen, treten wir nach oben oder nach unten ins Gebiet $S + G$ oder besser $S +$ Fluide. Wenn also der Meniskus nach oben oder nach unten verschwindet, finden wir jedenfalls eine Temperatur, die etwas niedriger liegt als die wirkliche kritische Temperatur B.

Der Wert 102·8° der siebenten Beobachtung wird also etwas zu niedrig sein. Aus den Bestimmungen mit der Cailletetmethode und aus andern mit zugeschmolzenen Röhren, die weiter unten besprochen werden, beträgt die kritische Temperatur der gesättigten Lösung **103·0°**.

Der erste kritische Endpunkt.

(p aus Fig. 1.)

Die kritische Temperatur wurde nicht nur durch die oben genannte siebente Beobachtung der Tabelle, sondern auch durch einige Röhrchen mit höherem Ammoniakgehalt bestimmt.

Ein Röhrchen mit etwa 11% NH_3 zeigte bei 103·0° ein sehr schnelles Verschwinden des Meniskus nach unten; die Temperatur wurde wie bei den vorigen Beobachtungen mehrmals steigend und sinkend bestimmt. Die Füllung war also auch nicht vollkommen genau, aber der Unterschied war so gering, dass schon bei weniger als 0·1° unter der beobachteten Temperatur der Meniskus in der Mitte des Rohres angelangt war. Diese Temperatur wird also nicht merkbar von der wirklichen verschieden sein.

Ein zweites Röhrchen zeigte die kritische Erscheinung bei 103·2°; die Beobachtung bei der vorläufigen qualitativen Untersuchung (siehe Erster Teil, S. 233) hatte schon den Wert 103° geliefert. Die Bestimmungen mit der Cailletetmethode werden später beschrieben.

Die Dreiphasenlinie bis *p*.

(Linie *Ap* in Fig. 1.)

Wie sich aus der Besprechung der Methode auf S. 538 ergeben hat, können für die Bestimmung der kritischen Linie benutzte Röhrchen nicht gleichzeitig für die Beobachtung der Flüssigkeitspunkte gebraucht werden. Bedingung hierfür ist ja, dass beim Verschwinden des festen Stoffes die Flüssigkeit das Rohr ganz füllt. Bei den Röhrchen, welche die kritische Erscheinung zeigen, ist bei dieser Temperatur das Flüssigkeitsvolumen die Hälfte des Totalvolumens, bei den bei niedrigerer Temperatur gelegenen Flüssigkeitspunkten also geringer, während das Volumen der Flüssigkeit dann nur wenig vom Totalvolumen verschieden sein darf. Für die Bestimmung dieser Punkte war also eine neue Reihe von Füllungen nötig.

Diese Temperaturen wurden mehrmals, sehr langsam steigend und sinkend, meistens eine halbe Stunde oder länger konstant haltend (auf 0·2°), bestimmt; dies war nötig, weil das Gleichgewicht nur langsam sich einstellte. Wurde ein Röhrchen mit einer Geschwindigkeit von 1° pro Minute erhitzt, dann konnte die Flüssigkeit bisweilen 5 bis 6° über die Temperatur des Verschwindens der festen Phase erhitzt werden, ohne dass der feste Stoff verschwand. Die Kristalle, die bei der Füllung entstanden, wurden zuerst gelöst, weil dann das Gleichgewicht schneller erreicht wurde.

Die Resultate sind in untenstehender Tabelle gesammelt.

Konzentration NH_3	Konzentration H_2S	Flüssigkeits-punkt	Bemerkungen
1·8	98·2	75·4	Volumen des Dampfes = $^1/_7$ des Totalvolmens
3·4	96·6	86·2	„ „ „ $^1/_4$ „ „
3·8	96·2	87·7	„ „ „ $^1/_3$—$^1/_4$ „ „
4·3	95·7	88·4	„ „ „ $^1/_6$ „ „
5·7	94·3	94·4	„ „ „ $^1/_6$—$^1/_7$ „ „
6·3	93·7	97·4	„ „ „ $^1/_2$—$^1/_3$ „ „

Diese Beobachtungen sind mit der kritischen Linie in Fig. 9 graphisch dargestellt. Die Löslichkeitslinie unter Dampfdruck (Flüssigkeitslinie) ist durch die Punkte der ersten, vierten und fünften Beobachtung gezogen. Wie aus der Kolumne der Beobachtungen hervorgeht, ist die Füllung hier fast genau gewesen, denn das Dampfvolumen war hier ein Sechstel oder ein noch kleinerer Teil des Totalvolumens. Bei den andern Bestimmungen war die restierende Menge Dampf grösser; doch weichen diese Bestimmungen nur wenig von der Linie ab (1 bis 2°). Die Werte der zweiten, dritten und sechsten Beobachtung liegen alle

oberhalb der Flüssigkeitslinie, was auch erwartet werden musste, wie sich deutlich aus dem PT-Schnitt (Fig. 3a) ergibt. Bei diesen Gemischen verliessen wir die Dreiphasenlinie nicht bei C, sondern bei einer höhern Temperatur, um in das Gebiet $L + G$ zu treten.

In Fig. 9 ist die Dampflinie schematisch gezeichnet; die Bestimmung dieser Punkte ist unmöglich, weil hier feste und flüssige Phase gleichzeitig verschwinden müssen. Eine geringe Abweichung kann hier grosse Fehler verursachen, und die Füllung muss hier gering sein und deshalb ungenau.

Fig. 9.

Das Konzentrationsmaximum in der Flüssigkeitslinie, das durch die horizontale Tangente in p notwendig bestehen muss, konnte nicht experimentell gefunden werden. Es würde ein grosser Zufall sein, wenn wir dies realisieren könnten, weil das Konzentrationsgebiet dieser rückläufigen Flüssigkeitslinie nur sehr klein ist; ausserdem ist die Ausdehnung hier so gross, dass nur sehr schwierig den Bedingungen des Flüssigkeitspunktes Genüge geleistet werden kann. (Im System Äther—Anthrachinon konnte Smits den rückläufigen Teil dieser Linie mit der Cailletetmethode realisieren.)

Die Dreiphasenlinie von q und das zweite stabile Stück der kritischen Kurve.

Die Bestimmung dieser Linien war grösstenteils unmöglich mit dieser Methode; der hohe Druck verursachte mehrmals heftige Explosionen. Auch im Gebiete, wo der Druck niedriger war, traten einige Schwierigkeiten auf. Die beiden flüssigen Komponenten waren, wie früher schon erwähnt wurde, bei der Füllung von einer Kruste festen Stoffes voneinander getrennt. Es war nun mehrmals unmöglich, die beiden Stoffe völlig aufeinander einwirken zu lassen, ungeachtet geringer Erhitzung und langseitigen Zentrifugierens. Es geschah mehrmals, dass bei Erwärmung der obenstehende Schwefelwasserstoff sich seiner kritischen Temperatur näherte, stark ausdehnte und das Rohr ganz mit Flüssigkeit füllte; eine weitere Erhitzung war dann durch unvermeidliche Explosion unmöglich.

Doch konnte ich einige Punkte der Dreiphasenlinie an der NH_3-Seite bestimmen, die bei den Beobachtungen mit der Cailletetmethode

erwähnt sind. Der Inhalt dieser Röhrchen war sehr viskös; er konnte nicht mit dem Seil K aus Fig. 4 geschüttelt werden. Die Viskositäten der Flüssigkeiten an der NH_3- und H_2S-Seite ist sehr verschieden (dieselben Unterschiede treten auch beim System Äther—Anthrachinon auf)

Diese grosse Viskosität wird die Ursache der sehr langsamen Gleichgewichtseinstellung sein. Ein Röhrchen mit 67% NH_3 und 33% H_2S zeigte die folgenden Erscheinungen. Bei schneller Erhitzung (1° pro Minute) verschwand der feste Stoff bei etwa 95°; nach Abkühlung und langsamer Erwärmung blieb bei 79·8° noch etwas fester Stoff übrig, der nach langer Zeit verschwand; die Temperatur des Verschwindens der festen Phase war nun schon um 15° niedriger gefunden. Der niedrigste Wert (wo bei steigender Temperatur die Kristalle sich lösen) war 78°. Bei einer Wiederholung wurde das Rohr nach vollständiger Abkühlung 1½ Stunden auf 78° gehalten; nach dieser Zeit waren noch einige Kristalle im Rohre übrig. Das Rohr konnte noch etwa eine halbe Stunde auf 80° gehalten werden, ehe vollständige Lösung eintrat.

Diese abnormalen Erscheinungen werden ihre Ursache haben in der grossen Viskosität: die Kristalle, die im untern Ende des Rohres liegen, kommen nur mit einem kleinen Teil der Flüssigkeit in Kontakt. Auch die grosse Unterkühlung (bis 30°), die in diesen Gemischen auftreten kann, wird durch die grosse Viskosität verursacht werden.

Die Kristalle an der NH_3-Seite haben ausserdem eine andere Form als an der H_2S-Seite. Während im letztgenannten Gebiet fluoreszierende dünne Platten auftreten, haben die Kristalle in den an NH_3 reichern Gemischen eine Farnstruktur.

Die Methode mit der Pumpe von Cailletet.

Diese Methode ist meistenteils die bestgeeignete für diese Untersuchungen, da wir Temperatur und Druck unabhängig voneinander variieren können, während bei Benutzung von zugeschmolzenen Röhrchen Druck und Temperatur sich nach einer bestimmten Beziehung ändern, die durch Volumen und Inhalt des Rohres bestimmt wird.

Nur Stoffe, die eine chemische Reaktion mit Quecksilber verursachen, sind von der Untersuchung ausgeschlossen (Chlor, Phosphorchloride usw.). Eine solche Reaktion tritt nun meistenfalls auch im System H_2S—NH_3 auf, aber in viel geringerm Masse. Die Dampf-Drucklinie der beiden Komponenten konnte genügend genau bestimmt werden, und das Drucktrajekt bei isothermer Kondensation, das bei den Komponenten als Kriterium der Reinheit benutzt wurde, war gering genug, um die Beobachtungen mit genügender Genauigkeit ausführen

zu können. Wenn die beiden Komponenten sorgfältig von den letzten Spuren von Beimischungen befreit werden, kann die Reaktion auf einen unmerkbaren Betrag zurückgebracht werden, denn eine Bestimmung, mehrmals wiederholt, liefert dieselben Resultate innerhalb der experimentellen Fehler. Ein geringes Quantum eines dritten Stoffes (Luft) kann eine Reaktion mit Quecksilber verursachen, die noch keine Abscheidung von HgS zur Folge zu haben braucht, sondern eine Drucksteigung bei isothermer Zusammenpressung unter Dreiphasendruck verursacht.

So geschah es bisweilen, dass beim Zusammenpressen der Druck konstant blieb, aber beim Fortpressen der letzten geringen Menge Dampf eine grosse Drucksteigung nötig war. Doch müssen wir bei dieser Kontrolle mit Vorsicht arbeiten, weil durch die langsame Einstellung des Gleichgewichtes die letzte Menge Dampf lange über dem Dreiphasendruck existieren kann. Wenn die Gase jedoch sorgfältig gereinigt werden, kann dieses Drucktrajekt gering gemacht werden, und die Übereinstimmung innerhalb der Versuchsfehler der verschiedenen Versuche bei gleichen äussern Umständen beweist, dass die Beobachtungen mit genügender Genauigkeit ausgeführt sind; eine sehr grosse Genauigkeit ist ausserdem durch die langsame Erreichung des Gleichgewichtes schwierig zu erreichen. Wenn jedoch durch Anwesenheit einer geringen Menge Luft etwas Wasserstoff entsteht, so können wir dessen Einfluss unmerkbar machen, indem wir den Dreiphasendruck bei grossem Volumen bestimmen. Der Einfluss des Wasserstoffes auf den Druck ist dann sehr gering, denn der Druck blieb bei Änderung des Volumens lange Zeit praktisch konstant, selbst wenn bei kleinem Volumen eine merkbare Drucksteigung auftrat. Diese Vorsorge in acht genommen, können bei schnellem Arbeiten die Bestimmungen mit genügender Genauigkeit ausgeführt werden.

Bei Zimmertemperatur nahm die Einwirkung nicht merkbar mit der Zeit zu; ein Gemisch, das eine Drucksteigung bei kleinem Volumen zeigte, wurde 14 Tage sich selbst überlassen; die geringe Menge Dampf, die bei einem Drucke etwas über dem Dreiphasendruck bestehen blieb, hatte nach dieser Zeit nicht merkbar zugenommen. Einen andern Beweis für die Genauigkeit der Beobachtungen finden wir hieraus, dass die Flüssigkeitspunkte der Dreiphasenlinie, die also bei kleinem Dampfvolumen — also unter ungünstigen Umständen — bestimmt wurden, mit den Beobachtungen der zugeschmolzenen Röhrchen eine kontinuierlich verlaufende Linie bildeten. Das Auftreten von HgS war gewöhnlich nicht zu beobachten. Ein einziges Mal konnten bei einem Gemisch, das

lange Zeit auf 120° erwärmt war, einige schwarze Teilchen zwischen den Schwefelammoniumkristallen beobachtet werden; doch auch hier verschwanden diese wieder bei geringer Temperaturerhöhung. Die Menge

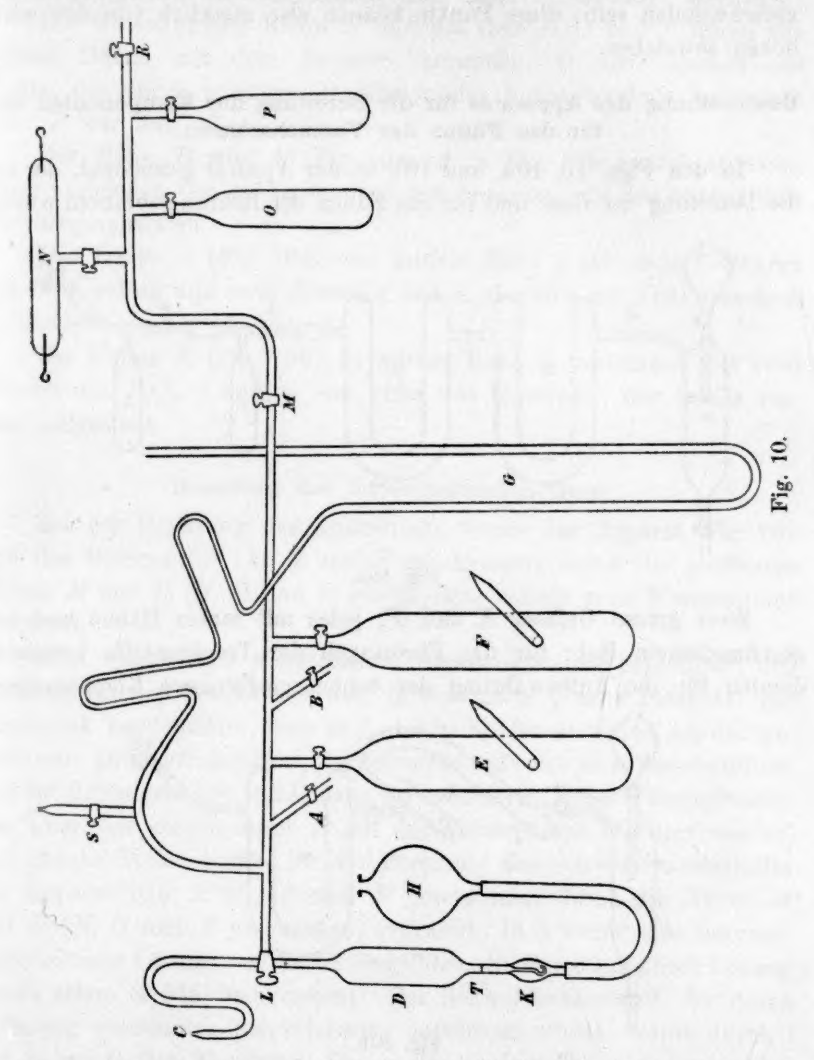


Fig. 10.

HgS war also so gering, dass diese sich vollständig in dem Schwefelammonium lösen konnte; der Meniskus war bei höhern Temperaturen ohne Ausnahme spiegelglatt. Wenn also diese Einwirkung geringen oder gar keinen Einfluss auf die Beobachtungen der Dreiphasenlinie hat, wird doch die Bestimmung der Flüssigkeit—Dampffläche, die sich durch zu hohe

Drucke[1]) doch der experimentellen Untersuchung entziehen würde, unmöglich sein.

Bei den Punkten der Flüssigkeitsfläche soll ja der Dampf eben verschwunden sein; diese Punkte können also merklich von den wirklichen abweichen.

Beschreibung des Apparates für die Bereitung der Komponenten und für das Füllen der Versuchsröhren.

In den Figg. 10, 10a und 10b ist der Apparat gezeichnet, der für die Bereitung der Gase und für das Füllen der Röhren gebraucht wurde.

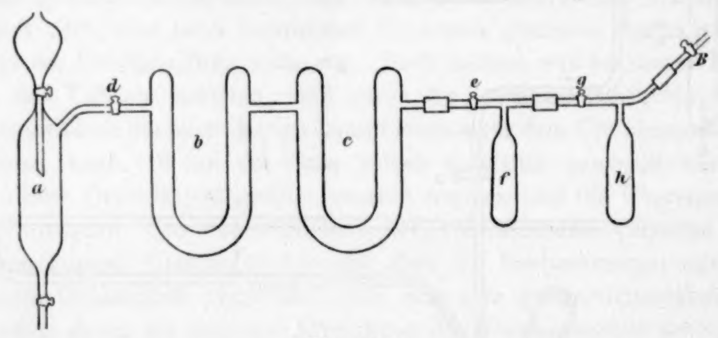


Fig. 10a.

Zwei grosse Gefässe *E* und *F*, jedes mit einem Hahne und zugeschmolzenem Rohr für das Einbringen der Trockenstoffe versehen, dienten für die Aufbewahrung der beiden gasförmigen Komponenten.

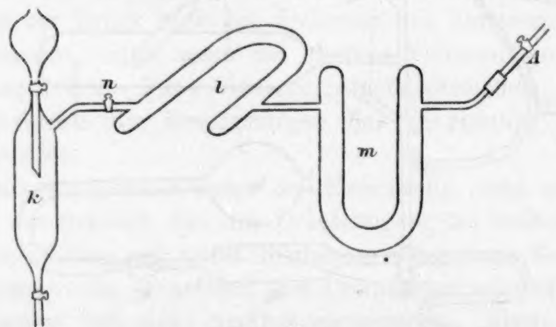


Fig. 10b.

Ins Gefäss *E*, das Schwefelwasserstoff enthielt, war Phosphorpentoxyd, ins andere Calciumoxyd gebracht.

[1]) Bei der Bestimmung der kritischen Temperatur geschmolzenen Schwefelammoniums fand auch van 't Hoff [Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2089 (1885)], dass alle Röhren bei 160° zersprangen.

Mittels der Quecksilberbirne *H* und des Gefässes *D*, mit einem Luftfang *K* versehen, wurden bestimmte Quantitäten Gas abgesondert; der Druck konnte an dem offenen Manometer *G* abgelesen werden.

Die Geisslersche Röhre *N* und die Gefässe *O* und *P* waren alle mittels Hähne mit dem Apparat verbunden; *O* war versehen mit Kohle, die durch trockene Destillation der Kokosnussrinde hergestellt war; *P* war leer.

Der Hahn *B* wird in Fig. 10a, *A* in Fig. 10b zurückgefunden; diese verbanden den genannten Teil des Apparates mit den beiden Entwicklungsapparaten.

Das Gefäss *a* (Fig. 10a) war mittels Hahn *d* mit zwei U-Röhren mit CaO gefüllt und zwei Röhren *f* und *h*, ebenfalls mit CaO versehen, verbunden.

Das Gefäss *K* (Fig. 10b) ist mittels Hahn *n* verbunden mit zwei Röhren mit P_2O_5, *l* und *m*, der erste war horizontal, der zweite vertikal aufgestellt.

Bereitung der luftenthaltenden Gase.

Bei der Bereitung des Ammoniaks wurde der Apparat, Fig. 10a und das Reservoir *F* (*L*, *A* und *E* geschlossen) durch die geöffneten Hähne *M* und *R* (*N*, *O* und *P* geschlossen) mittels einer Wasserpumpe evakuiert.

Dann wurde in *a* konzentrierte Ammoniaklösung eingeführt, und nachdem Hahn *g* geschlossen war, in erwärmtes Wasser getaucht; das Ammoniak kondensierte dann in *f*, das in Kohlensäure und Alkohol gestellt war. Diese kondensierte Menge wurde teilweise in *h* überdestilliert und der flüchtigste Teil wurde dann ins evakuierte Gefäss *F* übergebracht Das Übermass konnte durch *R* mit der Wasserpumpe beseitigt werden. Auf gleiche Weise wurde für die Bereitung des Schwefelwasserstoffes der Apparat 10b, *E* (*L*, *B* und *F* geschlossen) durch die Hähne *M* und *R* (*N*, *O* und *P* geschlossen) evakuiert. In *k* wurde eine baryumsulfidhaltende Lösung von $NaSH$ eingeführt (die Bereitung dieser Lösung wurde schon S. 535 beschrieben). Der Schwefelwasserstoff, der durch Zufügung verdünnter Schwefelsäure entwickelt wurde, wurde durch *l* und *m* ins Gefäss *E* geleitet. Das in den übrigen Teilen des Apparates anwesende Gas wurde schnell beseitigt, damit keine Reaktion mit dem Quecksilber des offenen Manometers auftreten konnte.

Die Gefässe *E* und *F* hatten ein Volumen von 500 ccm und dienten für mehrere Füllungen der Röhren; die Bereitung wurde also nur nach langer Frist wiederholt.

Reinigung der luftenthaltenden Gase.

Die Gase in *E* und *F*, die beide ungefähr zwei Volumenprozente Luft enthielten, wurden folgenderweise gereinigt:

Der Apparat wurde mittels *R* evakuiert (*N*, *O*, *P*, *M* geöffnet, *A*, *B* und *L* geschlossen), *O* wurde in ein versilbertes Dewarsches Gefäss mit flüssiger Luft gestellt. Der Druck im Apparat fiel schnell, wiewohl die letzte geringe Menge nur nach etwa zehn Minuten verschwunden war. Die Anwesenheit von Luft wurde jedesmal mit dem Geisslerschen Rohre *N* kontrolliert; wenn die grössere Menge verschwunden war, hinterblieb in *N* nur noch eine schwache Fluoreszenz, die bei längerem Stehen noch verschwand; die Röhre war dann ganz dunkel. Diese Reinigung wurde nur abends ausgeführt, um das Ausbleiben der Entladungen sicher konstatieren zu können.

Nachdem dies erreicht war, wurde *O* geschlossen, *P* ebenfalls in flüssige Luft gebracht und eines der beiden Gase aus *E* oder *F* in *P* kondensiert.

War das Gas total in *P* angelangt, was durch die Änderungen des Manometers kontrolliert wurde, dann wurde auch *O* geöffnet; die noch im Apparat befindliche Luft wurde dann von der Kokosnusskohle absorbiert. Waren dann wieder die Entladungen verschwunden[1]), dann wurde *O* geschlossen, und die voluminöse weisse Masse aus *P* in den Apparat verdampft. Hierauf wurde sofort das Versuchsrohr gefüllt; die Füllungsweise wird weiter unten beschrieben werden.

Auf genannte Weise arbeitend, bekommt man sehr reine Gase; die Entladungen konnten fast immer ganz fortgenommen werden; wenn dies bisweilen nicht gelang, konnte es erzielt werden, nachdem die Hähne aufs neue mit Fett versehen waren[2]).

Das Vakuum, das so realisiert wurde, war vollkommener, als es mit einer Kahlbaumschen Quecksilberpumpe erreicht werden konnte, denn die letztere konnte die Entladungen in einem angeschmolzenen Geisslerschen Rohre nicht ganz fortschaffen.

Jedesmal, bevor ein Versuchsrohr gefüllt wurde, wurde kontrolliert, dass die Gase luftfrei geblieben waren; war dies nicht der Fall, dann wurde die Reinigung wiederholt.

---

[1]) Dass auch nun die Entladungen verschwinden, beweist, dass die Sublimationsdrucke der beiden Komponenten bei der Temperatur der flüssigen Luft praktisch Null sind. —

[2]) Die Kohle zeigte schon bei Zimmertemperatur eine starke Absorption, wurde die Kohle auf 2 ccm Druck evakuiert und schnell Luft zugelassen, dann stieg das Quecksilber schnell im Manometer.

Das Füllen des Versuchsrohres.

Das Versuchsrohr, das die Form eines gewöhnlichen Cailletetschen Rohres für die Untersuchung von Gasen hatte, wurde mit dem nach unten konisch zulaufenden untern Teil mittels Kautschuks auf die Öffnung C des Apparates Fig. 10 befestigt; der nach unten gebogene Teil des Rohres C und der Kautschuk war ganz in Quecksilber getaucht. Nachdem der Apparat und das Versuchsrohr mit der Wasserpumpe evakuiert waren, wurde durch Heben der Birne H das Gefäss D ganz mit Quecksilber gefüllt; die letzte Menge Luft wurde in O aufgenommen, das wiederum in flüssige Luft gestellt war. Nun wurde ein beliebiges Quantum Ammoniak mittels des Dreiweghahnes aus F in D geführt, bis das Quecksilber sich auf den Punkt T (Fig. 10) eingestellt hatte; die Temperatur wurde an einem Anschützthermometer abgelesen, das mit einer dichten Schicht Watte am Gefäss D befestigt war; der Druck wurde an G kathetometrisch abgelesen. War nach einiger Zeit keine Änderung im Kathetometer mehr abzulesen, dann wurde das Gas aus D in das Versuchsrohr gebracht durch Drehung des Hahnes L und Heben der Birne H, bis das Quecksilber etwa $^1/_2$ cm im Rohr C emporgestiegen war.

Das Ammoniak zwischen L und M wurde nun in O absorbiert, und auf gleiche Weise Schwefelwasserstoff aus E in den Apparat und in D zugelassen.

Unterdessen wurde an das obere Ende des Versuchsrohres ein zylindrisches Kühlgefäss mittels eines Korkes befestigt und mit Kohlensäure und Alkohol gefüllt. Das Ammoniak kondensierte im obern Ende und blieb da durch die grosse Viskosität. Nun wurde auch der Schwefelwasserstoff nach Ablesung des Druckes und der Temperatur ins Rohr übergeführt; der Quecksilbertropfen in C wurde ins Rohr getrieben, so dass Mischung der beiden Gase nur im Rohre stattfinden konnte. Das Quecksilber wurde nun aus H zugelassen, bis der Druck 1 Atmosphäre betrug. Meistens waren im Rohre gar keine Kristalle zu sehen; diese wurden alle in dem Teile, der vom Kühlgefäss umgeben war, gefunden. Hatten sich einige Kristalle im weiten Teile des Rohres gebildet, so konnten diese immer durch Erwärmung mit der Hand nach oben transportiert werden. Nun wurde die Kautschukverbindung unter Quecksilber unterbrochen, ein kleines U-förmiges, mit Quecksilber gefülltes Röhrchen an dem untern Ende befestigt und das Rohr in die Pressbüchse übergeführt.

Beschreibung der Versuche.

Der Druck wurde zuerst an einem Luftmanometer abgelesen mit Hilfe der Bestimmungen der Luftisothermen von Amagat, später an einem Metallmanometer von Schäffer und Budenberg, weil der hohe Druck das Luftmanometer mehrmals zersprengte.

Der Druck wurde zuerst mittels einer Ducretetschen, später mittels einer Schäfferschen und Budenbergschen Presspumpe erzielt.

Ein unten konisch zulaufendes zylindrisches Gefäss wurde mittels eines Korkes um das Versuchsrohr gebracht; es wurde mit Paraffinöl gefüllt, das elektrisch erwärmt wurde auf analoge Weise, wie S. 539 beschrieben wurde, und das gerührt wurde mit einer Vorrichtung aus zwei horizontalen Bleiplatten mit einer Durchbohrung, die um das Versuchsrohr vertikal auf und nieder bewegt wurde, mittels eines Heissluftmotors. Ein Versuch, die Masse im Versuchsrohr mit einem elektromagnetischen Rührer zu mischen, misslang wegen der grossen Viskositäten der Flüssigkeiten, und weil die Kristalle der Kraft des Rührers nicht weichen wollten. Das Gleichgewicht konnte also nur nach längerem Warten erreicht werden.

Die Dampfdrucklinien der beiden Komponenten.
Reinheit der benutzten Gase.

Ammoniak. Die Ammonia liquida war frei von Chloriden, Pyridin, Phenol, Anilin u. a. aus dem Teer stammenden Produkten; um auch die Anwesenheit möglich anwesender Amine zu verhindern, wurde jedesmal der flüchtigste Teil des kondensierten Ammoniaks überdestilliert (von f in h und von h in F, siehe Figg. 10 und 10a). Im Reservoir F war CaO gebracht zur völligen Trocknung.

Die Dampfdrucklinie kam innerhalb der Versuchsfehler mit den Bestimmungen Regnaults und Pictets überein. Die kritischen Daten zeigten jedoch eine ziemlich grosse Abweichung mit denen, die in der Literatur vorkommen.

T_K	P_K	Beobachter
130°	115·0	*Dewar*
131°	113·0	*Vincent-Chappuis*
132·1°	111·3	*Scheffer*
132·3°	109·6	*Jaquerod.*

Die kritische Temperatur stimmt gut mit den fast zur selben Zeit im Laboratorium des Prof. Guye ausgeführten Bestimmungen überein; die Variation des Druckes zeigt, wie sehr kleine Beimischungen einen grossen Einfluss auf den kritischen Druck haben können. Das Druck-

trajekt bei der völligen isothermen Kondensation betrug 0·1 bis 0·2 Atm. bei etwa 80°[1]).

Schwefelwasserstoff. Die Dampfdrucklinie stimmte genügend mit der Bestimmungen Olszewskis überein und lag ungefähr 0·8 Atm. unter denjenigen Regnaults. Die kritische Temperatur wurde etwas niedriger gefunden als die in der Literatur angegebenen Daten; der Druck stimmte genügend mit demjenigen Olszewskis überein.

T_K	P_K	Beobachter
100·2	92·0	*Dewar*
100	90	*Leduc-Sacerdote*
100	88·7	*Olszewski*
99·6	88·3	*Scheffer.*

Das von mir gebrauchte Gas zeigte bei etwa 80° ein Drucktrajekt von weniger als 0·2 Atm. bei vollständiger isothermer Kondensation[1]).

Die Dreiphasenlinie an der H_2S-Seite.

Die T-x-Projektion dieser Dreiphasenlinie ist schon bei der Methode mit zugeschmolzenen Röhrchen (S. 543) besprochen worden. Dabei hat sich gezeigt, dass die Löslichkeit des NH_4HS in flüssigem Schwefelwasserstoff gering ist, so dass wir erwarten können, dass die Dreiphasendrucke nur wenig von den Drucken des reinen Schwefelwasserstoffes verschieden sein werden. Die Dreiphasenlinie und die Dampfdrucklinie des H_2S fielen dann auch praktisch zusammen; diese Linien sind jedoch in der graphischen Darstellung, Fig. 11, der Deutlichkeit wegen getrennt gekennzeichnet. Der kritische Endpunkt p (Fig. 1) liegt also in der Nähe des kritischen Punktes des H_2S.

In der folgenden Tafel sind einige Bestimmungen der Dreiphasenlinie in der Nähe des kritischen Endpunktes gesammelt.

T	P
94·2°	80·6 Atm.
101·1	89·7
102·4	91·9
T_K: 103·0	P_K: 93·9

Die Temperatur des kritischen Endpunktes p (Fig. 1) stimmt mit derjenigen der zugeschmolzenen Röhren überein.

Die Dreiphasenlinie an der NH_3-Seite.

Es ist deutlich aus einer Betrachtung der P-T-Schnit von Fig. 3 c, dass bei einer gewissen Konzentration nur ein Teil dieser Dreiphasen-

[1]) Die vom Manometer angegebenen Drucktrajekte müssen um die Steighöhe des Quecksilbers in der Cailletetschen Röhre korrigiert werden (etwa 0·1 Atm.).

linie bestimmt werden kann. Die *P-T*-Projektion ist denn auch gefunden durch Kombination der Beobachtungen verschiedener *P-T*-Schnitte; diese Stücke fielen zu einer kontinuierlich verlaufenden Linie zusammen, die in Fig. 11 gezeichnet ist, deren Druck in der Nähe von 110° schnell

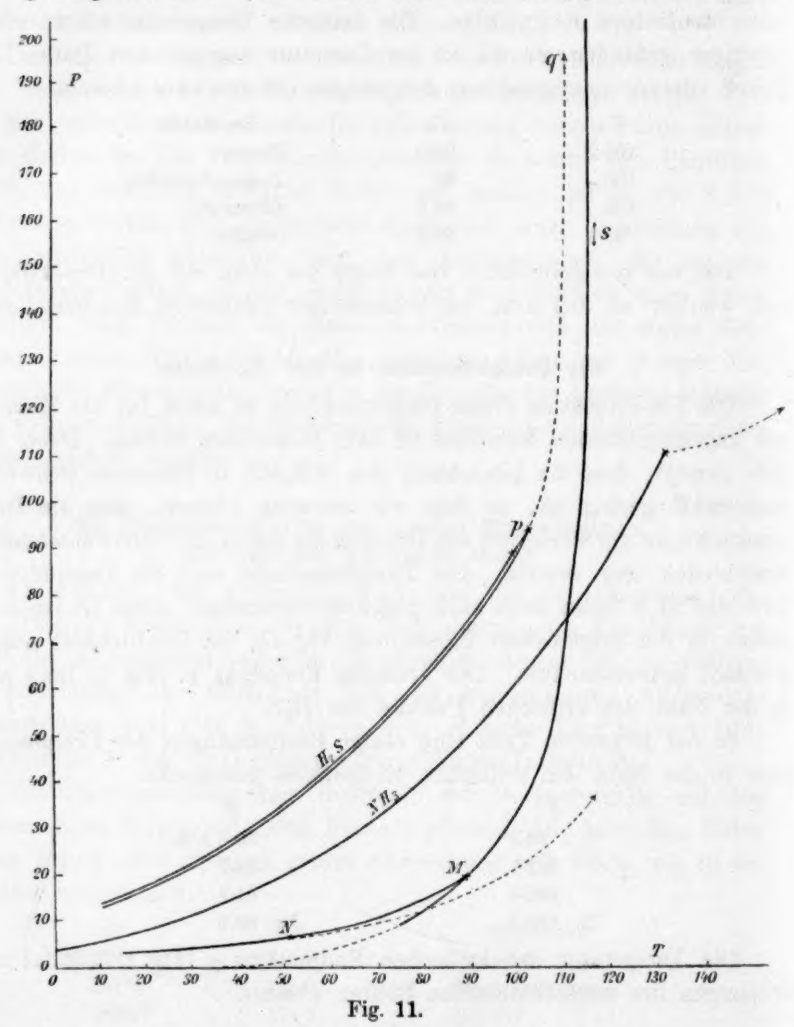


Fig. 11.

ansteigt. Bei der Fortsetzung der Linie nach der H_2S-Seite trat mehrmals Zerspringen des Rohres durch den hohen Druck auf; in der Nähe von 200 Atm. war es nicht möglich, die Punkte mit genügender Genauigkeit zu bestimmen, weil bei längerem Stehen meistens Zersprengung des Rohres auftrat. Diese Zersprengung wird wahrscheinlich in der

Abkühlung mit Kohlensäure und Alkohol bei der Füllung ihre Ursache haben.

Um einen noch höhern Druck erzielen zu können und global zu untersuchen, ob der zweite kritische Endpunkt erreicht werden konnte (q aus Fig. 1), wurde der folgende Versuch ausgeführt:

In dem Apparat von Fig. 4 wurde Schwefelammonium in einer Flasche aus flüssigem Ammoniak und gasförmigem Schwefelwasserstoff hergestellt. Der Stoff war weiss, wurde jedoch bald gelb, weil der Schwefelwasserstoff nicht ganz luftfrei war. Ein Versuchsrohr wurde nun mit dem am obern Ende verjüngten Teil am Apparat (Fig. 4) verbunden und Schwefelwasserstoff hindurchgeführt.

Nachdem einige Schwefelammoniumkristalle in die Kapillare hineingebracht waren, und der Schwefelwasserstoffstrom noch einige Zeit fortgesetzt war, wurde der kapillare Teil abgeschmolzen, das Rohr umgekehrt in horizontaler Lage mit etwas Quecksilber im weiten Teil versehen, mittels des U-förmigen Röhrchens mit dem Apparate verbunden und mehrmals mit Schwefelwasserstoff ausgespült. Dann wurde das Rohr aufrecht gehalten, wobei das Quecksilber das U-förmige Röhrchen füllte und den Inhalt des Rohres absperrte.

Beim Zusammenpressen zeigte sich, dass das Quecksilber angegriffen war, denn schwarzes und rotes HgS war zwischen den Schwefelammoniumkristallen zu sehen. Das Rohr wurde nun erwärmt; bei 117° konnte der Druck über 225 Atm. gesteigert werden ohne die geringste Indikation einer kritischen Erscheinung. Deshalb musste ich die Bestimmung des zweiten kritischen Endpunktes unterlassen. Dieser Versuch zeigte ausserdem, dass dieses Rohr, das bei der Füllung nicht gekühlt wurde, dem Drucke besser Widerstand bieten konnte als die andern gekühlten Röhren.

T	P	T	P
55°	7 Atm.	106·(7)°	52 Atm.
65	9	108·(3)	58
75	12	110·(3)	72
85	17	112·(4)	90
92·5	23	113·(6)	98
96	27	115·(6)	127
100	34	116·(5)	172
105	45		

In der vorstehenden Tafel sind die Beobachtungen der Dreiphasenlinie angegeben. (Bestimmungen bei grossem Volumen.) Siehe auch Fig. 11[1]).

[1]) Die Zahlen für diese Linie in meiner Dissertation können einen Eindruck zu grosser Genauigkeit veranlassen. Ausser den Fehlern der langsamen Gleich-

Ausser der P-T-Projektion wurde auch die T-x-Projektion des Dreiphasenstreifens soviel wie möglich bestimmt. Diese Linie besteht aus einer Linie für Fest, einer Flüssigkeit und einer Dampflinie; jedes Gemisch hat also einen Flüssigkeits- und Dampfpunkt, was aus den P-T-Schnitten der Fig. 12 deutlich ist. Die Flüssigkeitspunkte können auf derselben Weise wie bei der Röhrchenmethode erwähnt wurde, bestimmt werden; wir wählen dann Temperatur und Druck so, dass die feste und gasförmige Phase gleichzeitig verschwinden, oder praktisch beobachten wir das Verschwinden der festen Phase bei kleinem Volumen. Wie schon erwähnt wurde, bilden diese Bestimmungen mit denen der ersten Methode eine kontinuierlich verlaufende Flüssigkeitslinie. Die Bestimmungen sind in der folgenden Tafel zusammengefasst. Siehe auch Fig. 13.

T	x	Methode
115·7°	52·3	*Rohr*
108·3	58·6	*Cailletet*
85·7	65·6	*Cailletet*
77·8	66·7	*Rohr*
41·2	70·9	*Cailletet*
<20	72·7	*Cailletet.*

Die Bestimmung der Dampfpunkte ist hier wieder unmöglich. Bei diesen Bestimmungen sollen ja die feste und die flüssige Phase gleichzeitig verschwinden. Wir würden die Lage dieser Punkte bestimmen können, indem wir beobachten, in welches Gebiet wir treten bei isothermer Abnahme des Druckes. Sind wir z. B. in Fig. 12a bei einer Temperatur, die niedriger ist als die des Dampfpunktes B, dann treten wir bei Erniedrigung des Druckes ins Gebiet $S + G$; bei höherer Temperatur in $L + G$. Das Genannte ist wenigstens der Fall, wenn der Dampfpunkt B bei niedrigerer Temperatur liegt als der Flüssigkeitspunkt A; dies ist in der Nähe der Konzentration der Verbindung wirklich der Fall. Diese Erniedrigung des Druckes war jedoch meistens nicht zu realisieren, weil das Volumen dazu so gross gemacht werden müsste, dass nicht nur das konstante Halten der Temperatur Schwierigkeiten lieferte, sondern auch das Volumen des Rohres nicht gross genug war, um die feste und flüssige Phase ganz zu verdampfen.

Die letztere Schwierigkeit könnte beseitigt werden, indem wir die Füllung kleiner wählten, aber der Fehler der Konzentration würde dann

---

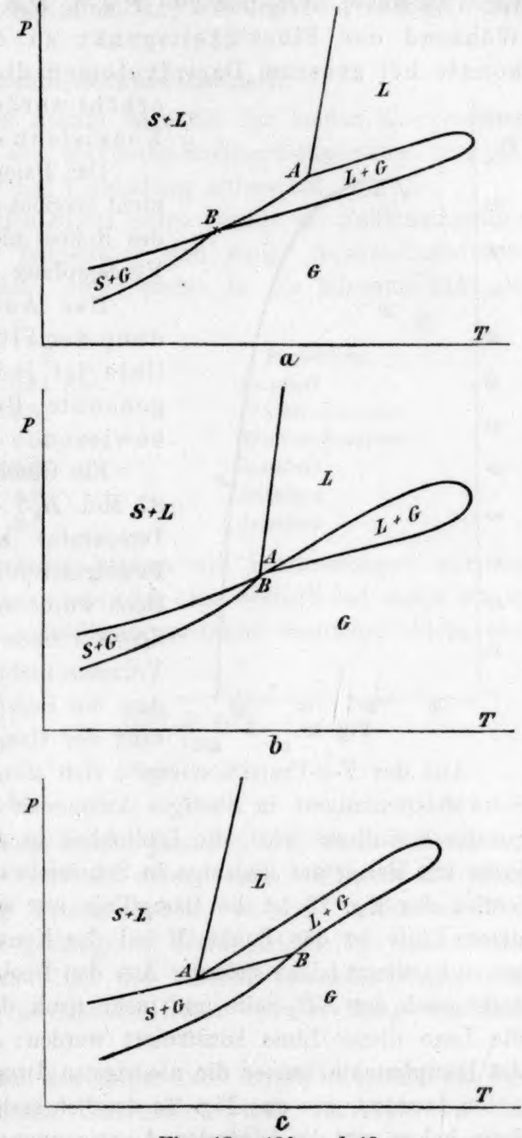
gewichtseinstellung treten konstante Fehler der Methode bei niedrigen Drucken beträchtlich hervor. Ich habe deshalb die Werte nach einer noch bedürftigen Korrektion in ganzen Zahlen ausgedrückt und einige Bestimmungen bei niedrigen Temperaturen, welche nur einmal mit einem zu hohen Temperaturen erhitzten Gemisch bestimmt wurden, fortgelassen. Die relative Lage der Linie wird durch diese Änderung nicht beeinflusst.

stark vergrössert werden. Der einzige Dampfpunkt, der genau bestimmt werden konnte, war der Punkt der Konzentration der Verbindung; diese Beobachtung wird sofort beschrieben werden.

In der Nähe der Konzentration der Verbindung liegt der Flüssigkeitspunkt bei höherer Temperatur als der Dampfpunkt. Dies wird nun immer gelten, wenn wenigstens kein Punkt von Minimumdruck in dem *P-x*-Schnitt auf der Dreiphasenlinie auftritt, oder, mit andern Worten, wenn keine Linie vom Minimumdruck auf der Flüssigkeitsdampffläche die Dreiphasenlinie berührt.

Das letzte ist nun wirklich der Fall.

In Fig. 12 sind die *P-T*-Schnitte gezeichnet für die drei Gemische; im ersten liegt der Minimumschmelzpunkt *A* bei höherer Temperatur als der Dampfpunkt *B*; dieses Gemisch liegt zwischen der Konzentration der Verbindung und dem Schnittpunkte des Flüssigkeits- und Dampfastes in der *T-x*-Projektion (Fig. 13). Im zweiten Gemische finden wir aber diese Schneidung;



Figg. 12a, 12b und 12c.

es liefert den Übergang auf das dritte, wo der Dampfpunkt *B* bei höherer Temperatur liegt als der Flüssigkeitspunkt *A*. Tritt also nun in unserem Falle eine Begegnung der Flüssigkeits- und Dampflinie auf,

dann wird es möglich sein, bei bestimmten Gemischen die Dreiphasenlinie über dem Flüssigkeitspunkte zu verfolgen (Fig. 12c). Ein Gemisch von 70·9 Mol.-% NH_3 und 29·1 Mol.-% H_2S zeigte diese Erscheinung. Während der Flüssigkeitspunkt zu 41·2° bestimmt wurde, konnte bei grossem Dampfvolumen die Temperatur über 45° erhöht werden unter gleichzeitiger Koexistenz der drei Phasen.

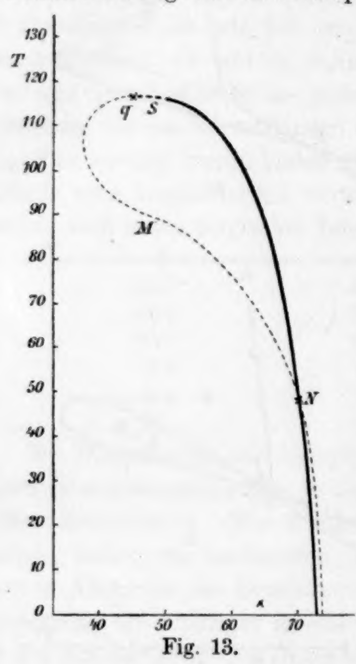


Fig. 13.

Der Dampfpunkt konnte auch hier nicht erreicht werden, weil das Volumen des Rohres nicht gross genug war zur Verdampfung der Flüssigkeit.

Das Auftreten einer Schneidung der Flüssigkeits- und Dampflinie ist jedoch durch die obengenannte Beobachtung genügend bewiesen.

Ein Gemisch von 73 Mol. NH_3 und 27 Mol. H_2S enthielt bei gewöhnlicher Temperatur keinen festen Stoff; der Flüssigkeitspunkt liegt also unter 20°. Doch würde der Dampfpunkt noch höher liegen können, weil wir wiederum das Volumen nicht so gross machen können, dass die Bedingungen für die Beobachtung der Dampfpunkte realisiert sind.

Aus der T-x-Projektion ergibt sich also, dass die Löslichkeit des Schwefelammoniums in flüssiges Ammoniak nur wenig von der Temperatur beeinflusst wird; die Löslichkeit in Ammoniak ist jedoch sehr gross mit Bezug auf diejenige in Schwefelwasserstoff. In der T-x-Projektion der Fig. 13 ist die Dampflinie nur schematisch gezogen. Von dieser Linie ist der Punkt M bei der Konzentration der Verbindung genau bestimmt (siehe später). Aus den Beobachtungen mit Gemischen, mehr nach der NH_3-Seite und mehr nach der H_2S-Seite kann global die Lage dieser Linie konstruiert werden; an der H_2S-Seite zeigten die Dampfpunkte immer die niedrigsten Drucke, wo drei Phasen auftreten konnten, wie aus Fig. 3c deutlich ersichtlich ist. An der NH_3-Seite haben wir die folgenden Anweisungen: Die Dampflinie soll über 40° die Flüssigkeitslinie schneiden; sie liegt bei niedriger Temperatur zwischen der Flüssigkeitslinie und der NH_3-Achse.

Ausserdem ergab sich, dass in einem Gemische von 65·6 Mol. NH_3

und 34·4-Mol. H_2S der Flüssigkeitspunkt bei höherer Temperatur lag als der Dampfpunkt, u. a. weil der Flüssigkeitspunkt bei dieser Konzentration die Maximumtemperatur war, wo drei Phasen koexistieren konnten.

Das äquimolekulare Gemisch.

Ein Gemisch gleicher Anzahl Moleküle der beiden Komponenten wurde zur Bestimmung des Maximum-Sublimationspunktes und des Minimum-Schmelzpunktes der Verbindung untersucht.

Beim Erwärmen wurden zuerst einige Punkte der Sublimationslinie bestimmt. Bei niedriger Temperatur sind einige Sublimationsdrucke in der Literatur zu finden, deren einige in die folgende Tafel gesammelt sind:

T	P	Beobachter
15·0°	0·34 Atm.	*Isambert*
15·2	0·35	*Walker-Lumsden*
24·7	0·55	*Walker-Lumsden*
25·1	0·66	*Isambert*
35·6	1·2	*Isambert*
44·4	2·1	*Isambert*

Bei niedriger Temperatur können die Bestimmungen mit dem Metallmanometer nicht genau sein; ich habe deshalb nur einige Punkte in der Nähe des Maximum-Sublimationspunktes bestimmt. Siehe auch Fig. 11.

T	P
79·1°	unter 12 Atm.
81·5	13·5
86·7	17
88·4	19

Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, dass diese Sublimationslinie die einzige ist, die bestimmt werden kann. Während die Linien für andere Schnitte die Drucke geben, wo bei bestimmter Temperatur der Dampf eben gesättigt ist ohne gleichzeitige Anwesenheit festen Stoffes, ein Zustand, der des kleinen Volumens wegen nicht realisiert werden konnte, ist hier der Druck von der Menge des festen Stoffes unabhängig.

Die Linie ist, wie sich aus obiger Tafel ergibt, fortgesetzt bis 88·4° und 19 Atm. Unter diesen Umständen wurde das Auftreten einer kleinen Menge Flüssigkeit observiert; wir bekommen hier also drei statt zwei Phasen.

Hier haben wir also die Begegnung der Sublimationslinie und der Dreiphasenlinie. Der hier bestimmte Druck stimmt genügend mit den

früher beobachteten überein. Meine Beobachtungen müssen mit denjenigen Isamberts und Walker und Lumsdens eine kontinuierliche Linie bilden.

Dies können wir mittels der Formel van't Hoffs:

$$\log^{10} p_s = \log^{10} T_s + \log^{10} p_1 - \log^{10} T_1 + \frac{q}{4} \frac{T_s - T_1}{T_1 T_s} 0{\cdot}4343$$

kontrollieren[1]).

Substituieren wir hier für T_s 88·4 + 273, die absolute Temperatur des Maximumsublimationspunktes, für T_1 25·1 + 273, für p_1 501 (mm), eine Beobachtung Isamberts, dann finden wir ($q = 21550$):

$$p_s = 14400 \text{ mm} = 18{\cdot}9 \text{ Atm.}$$

Während die Berechnung uns den Wert 18·9 liefert, finden wir durch direkte Beobachtung 19, für diese grosse Extrapolation, wo auch die Sublimationswärme unabhängig von der Temperatur genommen wird, freilich eine sehr befriedigende Übereinstimmung.

Die Dreiphasenlinie wurde nun auch für dieses Gemisch bestimmt; sie stimmte mit den früher erwähnten Beobachtungen überein. Beim Suchen des Schmelzpunktes ergab sich nun folgendes:

Bei 112·3° und etwa 87 Atm. konnte das Volumen des Gases etwa $^2/_3$ des Totalvolumens einnehmen, während ungefähr gleich grosse Mengen der Flüssigkeit und des festen Stoffes damit koexistierten. Bei 115·6° und 130 Atm. war eine Koexistenz gleicher Volumina der Gas- und Flüssigkeitsphase neben wenig festen Stoffes eine stabile. Es war nun möglich, mit etwa gleich grosser Volumina der flüssigen und gasförmigen Phase die Temperatur und den Druck auf 116° und etwa 150 Atm. zu bringen, während Kristalle damit koexistierten.

Der Schmelzpunkt liegt also jedenfalls über 150 Atm. Weil der Druck der Dreiphasenlinie hier sehr schnell mit der Temperatur zunimmt, können wir 116—117° als den Schmelzpunkt betrachten.

Dieser Wert ist niedriger als derjenige Briners[2]). Seine Bestimmung ist jedoch global ausgeführt; auch wird die beim Schmelzen übrig gebliebene Dampfmenge nicht erwähnt.

Merkwürdig sind bei diesem Systeme die grossen Unterschiede in Druck und Temperatur des Minimumschmelzpunktes und des Maximumsublimationspunktes der Verbindung.

	T	P
Maximumsublimationspunkt	88·4°	19 Atm.
Minimumschmelzpunkt	116 und 117°	$>$ 150 Atm.

[1]) van 't Hoff. Etudes de dynamique chimique S. 138—139.

[2]) Siehe Erster Teil, S. 233, und Journ. Chim. Phys. 4, 280 (1906).

Ein so grosser Unterschied ist bei andern Systemen noch nicht konstatiert worden. Doch müssen wir bemerken, dass in der Literatur nur wenige Daten dieser merkwürdigen Punkte gefunden werden. Gewöhnlich wird bei der Bestimmung des Schmelzpunktes ein Punkt der Dreiphasenlinie bestimmt und das Dampfvolumen vernachlässigt. Aus den oben erwähnten Beobachtungen zeigt sich jedoch, wie nötig es ist, bei der Bestimmung des Schmelzpunktes das Dampfvolumen sehr klein zu machen. Hätte man ja das Dampfvolumen Null gemacht, dann würden wir 117° gefunden haben. Wäre das Dampfvolumen ziemlich gross, dann würden wir einen Punkt der Dreiphasenlinie zwischen Minimumschmelzpunkt und Maximumsublimationspunkt finden. Bei sehr grossem Dampfvolumen würde man einen Punkt in der Nähe des Maximumsublimationspunktes gefunden haben.

„Schmelzpunktsbestimmungen" mit willkürlicher Dampfmenge können also bei diesem Systeme Unterschiede von 28° aufweisen.

Aus einer gemeinschaftlichen Betrachtung der *PT*- und *Tx*-Projektion zeigt sich, dass auf der Flüssigkeits-Dampffläche eine Linie von Minimumdruck vorkommt, und dort die Minima stark ausgesprochen sind.

Betrachten wir einen *P*-*x*-Schnitt bei einer Temperatur von 80° dann ist der Druck der Komponenten bzw. 63 und 41 Atm., während das Minimum niedriger als 15 Atm. sein wird, da bei dieser Temperatur die Minimumlinie unterhalb der Dreiphasenlinie läuft. Bei 100° hat man eine gleiche relative Lage; der Druck der Komponenten ist etwa 89 und 61 Atm., während das Minimum wahrscheinlich viel niedriger als 34 Atm. liegen wird.

Aus der Lage der Dreiphasenlinie in der Nähe der Konzentration der Verbindung zeigt sich, dass die Flüssigkeits-Dampffläche oberhalb der kritischen Temperatur des H_2S nach dieser Seite stark ansteigt. Dies stimmt überein mit der Beobachtung van 't Hoffs, dass die Röhre, die er zur Bestimmung der kritischen Temperatur des NH_4HS benutzen wollte, ohne Ausnahme bei etwa 160° zersprangen[1]).

Wäre also die Flüssigkeits-Dampffläche durch vollkommenes Ausbleiben der Reaktion mit Quecksilber genau zu bestimmen, so würde diese sich doch der experimentellen Untersuchung zu hohen Druckes wegen entziehen.

---

[1]) Siehe S. 548, Fussnote 1.

Übersicht der Resultate.

Nachdem im ersten Teil die Möglichkeit des Auftretens kritischer Endpunkte und die verschiedenen Erscheinungen, die auftreten können, besprochen waren, wurden verschiedene Systeme experimentell untersucht. Kritische Endpunkte wurden in den folgenden Systemen gefunden: $NH_3 - SO_2$; $NH_3 - HCl$; $H_2S - NH_3$; $CO_2 - NH_3$. Das System $H_2S - NH_3$ wurde dann quantitativ untersucht, deren Beobachtungen im zweiten Teile dieser Arbeit beschrieben worden sind. Die Dreiphasenlinie des Schwefelammoniums neben Flüssigkeit und Dampf nebst einem Schnittpunkte mit der kritischen Kurve wurden beobachtet; der zweite Schnittpunkt ist nicht mit der gewöhnlichen Arbeitsmethode zu realisieren, liegt jedoch mit dem ersten an derselben Seite der Fläche der Verbindung ($x = {}^1/_2$). Dieses System gehört also dem Typus I an, der schon früher von Smits theoretisch vorhergesagt wurde, und welcher der am meisten auftretende Fall ist, wie sich aus der qualitativen Untersuchung obengenannter Systeme zeigte.

Merkwürdig war beim System $H_2S - NH_3$ die grosse Entfernung zwischen dem Maximumsublimationspunkte und dem Minimumschmelzpunkt der Verbindung. Auch konnte bewiesen werden, dass auf der Flüssigkeits-Dampffläche eine Linie von minimalem Druck (im P-x-Schnitt) auftritt, die der Dreiphasenlinie begegnet.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. A. Smits für seine wertvolle Unterstützung und sein reges Interesse an dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Amsterdam, Anorg. chem. Laboratorium der Universität.

Einfluss des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit und den chemischen Gleichgewichtszustand[1]).

Von

Stefan Bugarszky.

(Eingegangen am 30. 10. 09.)

I. Kapitel.

Literatur.

Durch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und des Prinzipes der Superposition ist es möglich, das System der simultanen Differentialgleichungen aufzuschreiben, welches den zeitlichen Verlauf einer noch so komplizierten chemischen Umwandlung angibt. Wie bekannt, kommt in diesem Differentialgleichungssystem der Zusammenhang zum Ausdruck, welcher zur Zeit t zwischen der im Zeitelemente dt stattfindenden Konzentrationsänderung (dc) der an der Reaktion teilnehmenden Molekeln und der Konzentration der Molekeln (c, c_1, c_2, ...) besteht. Doch sind die genannten Prinzipien bei irgend einer konkreten Umwandlung nicht genügend, um mittels derselben, bloss auf theoretischem Wege, ohne Versuche, den Zustand des in Umwandlung befindlichen chemischen Systems für ein gewisses Zeitelement voraus zu berechnen. Dies ist nicht einmal in dem Falle möglich, wenn der Wert sämtlicher Parameter, welche durch die Lösung des erwähnten Differentialgleichungssystems im erhaltenen Integralgleichungssystem auftreten, bekannt ist. Der Grund dafür liegt darin, dass uns die genannten Prinzipien, einerseits über gewisse im Differentialgleichungssystem als Exponenten auftretende einfache ganze Zahlen, sogenannte Molekelzahlen, andererseits über gewisse Proportionalitätsfaktoren, welch letztere man Geschwindigkeitskonstanten, spezifische Reaktionsgeschwindigkeiten oder kurz Reaktionsgeschwindigkeiten nennt, gänzlich im unklaren lassen. Die Molekelzahl und den Wert der Geschwindigkeitskonstanten muss man für jede chemische Umwandlung einzeln durch Versuche feststellen, und nur

[1]) Von der ungarischen Akademie der Wissenschaften auf der Generalversammlung im Jahre 1905 mit dem „Lukács Krisztina"-Preise ausgezeichnet. In ungarischer Sprache erschienen in „Mathematikai és Természettudományi Értesitö" **23**, 417—483 (1905).

dann ist die Aufgabe als gelöst zu betrachten; aber nur für den Fall, dass sich das Medium, in welchem die reagierenden Molekeln aufgelöst sind, nicht verändert (und natürlich auch die Temperatur fortwährend konstant bleibt).

Die Erfahrung zeigt nämlich, dass, wenn man dieselben Stoffe in verschiedenen Lösungsmitteln aufeinander wirken lässt, sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit verändert, obwohl sich die Lösungsmittel selbst an der chemischen Reaktion nachweisbar nicht beteiligen, also indifferent sind. In bezug auf den Zusammenhang zwischen der Natur des Mediums und der Reaktionsgeschwindigkeit gibt uns derzeit die Theorie keine Aufklärung, so dass es bloss empirischer Natur ist, was die Forschungen auf diesem Gebiete erreicht haben.

Menschutkin[1]) machte zuerst Versuche in dieser Richtung, indem er die Frage studierte, welchen Einfluss verschiedene indifferente Lösungsmittel auf den zeitlichen Verlauf der Reaktionen haben, die sich zwischen denselben organischen Verbindungen abspielen. Auf diese Weise erhielt Menschutkin eine beträchtliche Menge empirischer Daten, aus denen man aber auf keine allgemeingültige Regel folgern konnte; abgesehen davon, worauf — auf Grund Menschutkins Versuche — zuerst van 't Hoff[2]) hinwies, dass im grossen ganzen (da Ausnahmen eben nicht selten sind) die Geschwindigkeitskonstante mit der Dielektrizitätskonstante zusammenwächst.

Auf einen Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der innern Reibung des Lösungsmittels folgerte Buchböck[3]), der die Geschwindigkeit der Zersetzung des Carbonylsulfids in reinem Wasser und in wässeriger Lösung verschiedener Elektrolyte studierend, auf Grund seiner Messungen die Regel als erwiesen findet: „Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Thiokohlensäure ist in solchen wässerigen isosmotischen Lösungen, welche in bezug auf die Thiokohlensäure im Gleichgewicht stehen, der innern Reibung dieser Lösungen verkehrt proportional.“

De Hemptinne und Dekaert[4]), die Menschutkins Untersuchungen mit Lösungsmittelgemischen ausführten, kamen zu dem Ergebnis, dass auch hier nicht von einer allgemeingültigen Gesetzmässigkeit die Rede sein kann, denn während sie bei einem Teil der Mischungen die Erfahrung machten, dass aus den Reaktionsgeschwindigkeitswerten der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 611 (1887); **6**, 41 (1890); **34**, 157 (1900).
[2]) Vorlesungen über theoret. und physik. Chemie I, 217.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 123 (1897) und **34**, 229 (1900).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 41 (1899).

Mischungskomponenten die Reaktionsgeschwindigkeit der Mischung einfach durch die Gesellschaftsregel berechnet werden kann, betrug bei andern Mischungen der Unterschied zwischen den auf diese Weise berechneten und den wirklichen Werten oft bis zu 50 %.

Bald darauf kam de Hemptinne[1]) bei seinen Forschungen über die Verseifung des Methylacetats in verschiedenen Medien zu dem negativen Ergebnis, wonach die Annahme, dass zwischen dem Einflusse des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit und irgend einer physikalischen Eigenschaft desselben ein Zusammenhang besteht, nicht begründet ist, sondern dass es eine heute noch unbekannte chemische Wirkung des Lösungsmittels ist, der hier eine wichtige Rolle zuteil wird.

Die eben kurz angeführten empirischen Daten standen Euler zur Verfügung, als er seine Studien über den Einfluss des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit, vom theoretischen Standpunkte aus, begann[2]).

Eulers Theorie geht von der Grundannahme aus, dass sich sämtliche chemische Umwandlungen durch die Vermittlung der mit elektrischer Ladung versehenen Molekeln — Ionen — abspielen. Diese Hypothese scheint tatsächlich zu erklären, weshalb die bisherigen Forschungen über den Einfluss des Mediums auf die Reaktionsgeschwindigkeit so geringen Erfolg hatten. Da nämlich bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit immer die Gesamtkonzentration der sich bei der Reaktion beteiligenden Molekeln als Grundlage angenommen wurde, während nach Eulers Hypothese nur die Ionen aktiv sind, also nur der dem Dissociationsgrade entsprechende Bruchteil der genannten Konzentration zu berücksichtigen gewesen wäre; so ist es ganz natürlich, dass es nicht gelang, aus den auf die oben genannte Weise berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten eine allgemeingültige Regel zu finden. Andererseits stimmt mit Eulers Hypothese die Erfahrungstatsache überein, dass in einem Medium mit grösserer Dielektrizitätskonstante auch die Reaktionsgeschwindigkeit grösser ist, weil — wie zuerst Nernst[3]) zeigte — die Ionisierungsfähigkeit und die Dielektrizitätskonstante des Mediums parallele Eigenschaften sind. Ein grosser Nachteil der Eulerschen Hypothese ist, dass dieselbe uns betreffs der Konzentration der nach Euler allein aktiven Molekeln, der Ionen, gänzlich im Dunkeln lässt, wodurch die Untersuchung der Folgerungen aus seiner Theorie durch Messung unmöglich wird. Dies wäre kurz zusammengefasst die Situation

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 225 (1899).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 641 (1901).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 531 (1894).

der Frage (am Ende des Jahres 1904), und so kann ich nun zur Besprechung des Zweckes der vorliegenden Arbeit übergehen.

Aus den in einer meiner frühern Arbeiten[1]) mitgeteilten Messungen ging hervor, dass Brom und Äthylalkohol unter Bildung von Äthylacetat und Bromwasserstoff mit messbarer Geschwindigkeit aufeinander wirken:

$$2\,C_2H_5OH + 2\,Br_2 \rightarrow C_2H_3O_2C_2H_5 + 4\,HBr. \qquad (1)$$

Da sich sowohl Brom als auch Äthylalkohol in verschiedenen, mit Wasser nicht mischbaren organischen Flüssigkeiten (z. B. in Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff) ebenso wie in Wasser gut löst, erschien das Studium der Geschwindigkeit dieser Reaktion als dazu geeignet, um auf Grund der zu gewinnenden Messungsdaten darauf zu schliessen, welchen Einfluss das Medium auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Die untersuchte chemische Umwandlung ergab aber auch Daten, bezüglich der Verschiebung des Gleichgewichtes der durch die folgenden:

$$HBr_3 \rightleftarrows Br_2 + HBr,$$
$$(C_2H_5OH)_2 \rightleftarrows 2\,C_2H_5OH \qquad (2)$$

Gleichungen dargestellten, umkehrbaren chemischen Reaktionen, woraus die Werte der Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen waren. Auf diese Weise kam ich in den Besitz solcher Daten, aus denen ich auf den Einfluss folgern konnte, den das Medium auf den chemischen Gleichgewichtszustand ausübt.

II. Kapitel.

Der Verlauf der Reaktion in organischen Lösungsmitteln (in Kohlenstofftetrachlorid, Kohlenstoffdisulfid und Monobrombenzol) bei 25°.

Als Lösungsmittel, in denen ich Brom und Äthylalkohol — in grossen Verdünnungen — aufeinanderwirken liess, benutzte ich bei meinen Versuchen Kohlenstofftetrachlorid, Kohlenstoffdisulfid und Monobrombenzol. Auf diese ist Brom (bei 25°) wirkungslos, aber wie ich fand, nur wenn die genannten organischen Flüssigkeiten chemisch rein sind. Schon Spuren unbekannter Unreinigkeiten — besonders beim Monobrombenzol — können störende, mit Bildung von Bromsubstitutionsprodukten begleitete Nebenreaktionen veranlassen. Deshalb verwandte ich nur chemisch reine Präparate und achtete sorgfältig auf die Reinheit der bei der Bereitung der Reaktionsgemische benutzten Gefässe.

Um das im Handel befindliche Brom zu reinigen, wusch ich es wiederholt mit einer wässerigen Bromkaliumlösung, schüttelte es nachher

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 561 (1901).

mit konzentrierter Schwefelsäure aus und trocknete es mittels Bariumoxyd, von dem ich es in einem nur aus Glasteilen zusammengestellten Apparat abdestillierte.

Den bei den Versuchen angewandten absoluten Alkohol stellte ich aus dem im Handel befindlichen ca. 96 %igen Alkohol her, indem ich denselben etwa 8 Tage lang auf frisch gebranntem Kalk stehen liess, dann auf das in einem andern Gefäss vorbereitete Baryumoxyd goss, von dem ich nach 3 Tagen den so absolut gewonnenen Alkohol abdestillierte. — Die Dichte des auf diese Weise gewonnenen Alkohols bestimmte ich mittels Pyknometer bei 25° und fand, dass dieselbe auf Wasser von 4° als Einheit bezogen 0·7856 war, was[1]) 99·9 % Alkoholgehalt entspricht. Um dem Volumen nach (bei 20°) abgemessene Mengen dieses Alkohols in Molen auszudrücken, benutzte ich den Zusammenhang: „in 1 ccm sind 0·790 g enthalten". Hieraus folgt, dass sich in 58·1 ccm 20-grädigem absoluten Alkohol 46 g = 1 Mol Alkohol befindet, weiter, dass 5 Vol.-% Alkohol einem Molgehalt von 0·860 (pro Liter) entspricht.

Das zu meinen Versuchen angewandte Kohlenstofftetrachlorid stammte aus der chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum in Berlin. Das ursprüngliche Präparat unterwarf ich behufs Reinigung einer fraktionierten Destillation, wobei als Dephlegmator eine Le-Bel-Henningersche Röhre mit vier Kugeln benutzt wurde. Auf diese Weise gewann ich als mittlere Fraktion eine Flüssigkeit, die etwa den $^3/_4$ Teil des käuflichen Präparates ausmachte und den konstanten Siedepunkt 76·80 bis 76·85° bei einem Druck von 760 mm besass. Um mich noch genauer von der Reinheit des Kohlenstofftetrachlorids zu überzeugen, bestimmte ich noch seine folgenden physikalischen Konstanten: den Schmelzpunkt, das spezifische Gewicht (bei 0° auf Wasser von 4° bezogen), den auf die Linie *D* bezogenen (relativen) optischen Brechungsindex bei den Temperaturen von 25 und 11·1° (aus welchen zwei Daten ich den bei 20° gültigen Wert berechnete) und endlich die Dielektrizitätskonstante. Aus der untenstehenden Tabelle sind vergleichshalber ersichtlich: einerseits die physikalischen Konstanten des von mir zu den Versuchen angewandten Kohlenstofftetrachlorids, andererseits die in der Literatur für chemisch reine Präparate angeführten Werte.

Die Dichte des Kohlenstofftetrachlorids habe ich mittels Pyknometer bestimmt. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes benutzte ich einen Beckmannschen Gefrierapparat und ein geeichtes, in $^1/_{10}$ Grade geteiltes Thermometer, als Kältemischung Alkohol und feste Kohlen-

[1]) Landolt-Börnsteinsche Tabellen, II. Auflage, S. 223.

säure. Den Brechungsindex stellte ich mittels des mit einer Einrichtung zur Erhaltung einer konstanten Temperatur versehenen Pulfrichschen Refraktometers fest. Die Dielektrizitätskonstante endlich erhielt ich — strenge die zur Erreichung genauer Werte angegebene Vorschrift einhaltend[1]) — mittels der Nernstschen Einrichtung. Dabei wurde das zur Kalibrierung des kleinen Kondensators benutzte Benzol durch öfteres Gefrierenlassen gereinigt. Als Dielektrizitätskonstante des Benzols benutzte ich das Messresultat von Turners genauen Bestimmungen, 2·288 (bei 18°) und als Temperaturkoeffizient — 0·0007 pro Grad.

Tabelle 1.

Die physikalischen Konstanten des Kohlenstofftetrachlorids.

Physikalische Konstante	Die vom Verfasser gefundenen Werte	Die Angaben in der Literatur
Schmelzpunkt	— 22·6°	Nach Tammann — 23·8.
Siedepunkt	76·83°	Nach Guldberg 76·5 [Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 375 (1890)]. Nach Ramsay und Arton 77·0 [Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 90 (1894)].
Dichte $d\,^0/_4$	1·63184	Nach Thorpe 1·63195 (Landolt: Tabellen 173).
Brechungsindex n_D	1·15804 bei 25° 1·36501 „ 11·1° 1·46054 „ 20°	Nach Haagen bei 20° 1·46072 (Landolt, 432).
Dielektrizitätskonstante	2·241 „ 21·3°	Nach Turner bei 18° 2·246 [Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 428 (1900)], Temperaturkoeffizient: — 0·0008.

Behufs Reinigung des zu den Versuchen gebrauchten Schwefelkohlenstoffes liess ich das im Handel befindliche „reine" Präparat mehrere Tage hindurch auf gebranntem Kalk stehen und destillierte dann von dem gebrannten Kalk die Flüssigkeit ab. Das Destillat digerierte ich zuerst mit grobkörnigem Kaliumpermanganatpulver, hierauf mit Quecksilber und endlich mit trockenem Merkurichlorid, um es dann mit Benutzung eines Le-Bel-Henningerschen Dephlegmators einer fraktionierten Destillation zu unterwerfen. Bei der fraktionierten Destillation ging beinahe die ganze Flüssigkeit bei derselben Temperatur, nämlich nach der Angabe eines geeichten Thermometers und auf den normalen Luftdruck reduziert, bei 46·00° (± 0·01°) über. Die andern physikalischen Konstanten dieser Fraktion mit konstantem Siedepunkt wiesen ebenfalls auf die vollständige Reinheit des Präparates hin, wie das aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 385 (1900).

Tabelle 2.

Die physikalischen Konstanten des Schwefelkohlenstoffes.

Physikalische Konstante	Die vom Verfasser gefundenen Werte	Die Angaben in der Literatur
Siedepunkt (760 mm)	46·00	Nach Thorpe 46·04 [Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 548 (1896)].
Dichte	$1{\cdot}29210^{0}/_{4}{}^{0}$ $1{\cdot}25583^{25}/_{4}{}^{0}$ $1{\cdot}26320^{20}/_{4}{}^{0}$	$1{\cdot}29215^{0}/_{4}{}^{0}$ $1{\cdot}2635^{20}/_{4}{}^{0}$ } Nach Wüllner (Landolt, 188).
Brechungsindex	1·62779 bei 21°	Nach Ketteler bei 20° 1·62761 (Landolt, 421).
Dielektrizitätskonstante	2·646 bei 21·5°	Nach Drude bei 17° 2·64 [Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 319 (1897)].

Das Monobrombenzol, aus dem ich durch fraktionierte Destillation das zu meinen Versuchen angewandte reine Präparat erhielt, stammte ebenfalls aus der Kahlbaumschen Fabrik. Die einmalige Destillation und das Auffangen in separaten Anteilen war hier trotz der Benutzung des Le-Bel-Henningerschen Dephlegmators bei weitem nicht genügend, um eine dem bedeutendern Teil des Originalpräparates entsprechende Fraktion mit genügend konstantem Siedepunkt zu gewinnen. Um dies zu erreichen, musste ich die gebräuchliche Technik der fraktionierten Destillation anwenden und die bei den ersten Destillationen erhaltenen Fraktionen neuerdings einer fraktionierten Destillation unterwerfen. Auf diese Weise gewann ich eine Flüssigkeit mit einem zwischen 155·4—155·6° wechselnden Siedepunkt, die etwa den $^3/_4$ Teil der Menge des Originalpräparates ausmachte, aus deren sonstigen physikalischen Konstanten man auf die genügende Reinheit des Präparates folgern konnte, wie dies aus den Daten der Tabelle 3 hervorgeht.

Das bei den Versuchen angewandte Reaktionsgemisch wurde auf folgende Weise bereitet. Aus der im Volumenverhältnis von 1 : 9 bereiteten Mischung des Broms und des betreffenden Lösungsmittels mass ich die die nötige Brommenge enthaltende Quantität mittels einer in $^1/_{100}$ ccm geteilten Pipette ab, löste sie in einer bestimmten (gewöhnlich 100 ccm betragenden) Menge der betreffenden organischen Flüssigkeit auf, und erhielt so eine in bezug auf Brom nahezu $^1/_{10}$-norm. Lösung. Die andere, zur Bereitung von Reaktionsmischungen benutzte Stammlösung enthielt 10 Volumenprozent Alkohol. Die Bereitung der verschiedenen, Alkohol und Brom enthaltenden Reaktionsmischungen geschah nachher verhältnismässig einfach. Zu diesem Zwecke wurde das brom-, das alkoholhaltige und das reine Lösungsmittel mittels sorgfältig kalibrierter Pipetten im erwünschten Verhältnis in einen mit eingeschliffenem Stöpsel versehenen Kolben von 100 ccm gebracht und vermischt. Von

Tabelle 3.

Die physikalischen Konstanten des Monobrombenzols.

Physikalische Konstante	Die vom Verfasser gefundenen Werte	Die Angaben in der Literatur
Schmelzpunkt	— 30·7°	Nach Schneider — 30·5° [Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 227 (1897)].
Siedepunkt	155·4—155·6° (760 mm)	Nach Menschutkin bei 765 mm 165° [Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 53 (1890)]. Nach Schröder bei 750 mm 154·5 bis 155·0° [Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 457 (1893). Nach Teitler bei 755 mm 156·6 [Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 69 (1889)].
Dichte	1·52062 bei 0° 1·48791 „ 25° 1·4946 „ 20°	Nach Brühl bei 20° 1·4914 [Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 313 (1887)]. Nach Schneider bei 20° 1·4952 [Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 457 (1893)].
Brechungsindex	1·55997 „ 20°	Nach Brühl bei 20° 1·55977 (Landolt 429).
Dielektrizitätskonstante	5·66 „ 20°	Nach Jahn bei 14° 5·34 [Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 386 (1894)].

der Bromlösung musste ich immer 10 ccm abmessen, von der Alkohollösung das Vielfache der 10 ccm und schliesslich von dem reinen Lösungsmittel so viel, dass sich das Volumen des Reaktionsgemisches auf 100 ccm ergänze. Aus leicht einzusehenden experimentellen Vorteilen, und weil dadurch zu den nötigen Folgerungen weniger Berechnungen notwendig waren, liess ich das Brom immer auf eine stark überschüssige Menge Alkohol einwirken. So erleidet während der Umwandlung bloss die aktive Masse eines Stoffes, nämlich die des Broms eine Veränderung, hingegen ist die des Alkohols im Laufe der ganzen Reaktion praktisch als konstant anzusehen. Deshalb wird natürlich auch das sich auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion beziehende Gesetz einfacher, als wenn sich während der Umwandlung auch die Konzentration des Alkohols verändert.

Wie bekannt, ist bei einer kinetischen Studie die erste Frage, die man auf dem Wege des Versuchs zu beantworten hat, jene nach den Molekelzahlen, mit welchen die einzelnen aktiven Stoffe an der Reaktion teilnehmen, da ja die Theorie in dieser Beziehung keine Aufklärung gibt. Bedeutet nämlich A die Konzentration des Alkohols (ausgedrückt durch die Anzahl der g-Molekelgewichte, kurz sogenannter Mole pro Liter), B die Konzentration des Broms im Anfange der Reaktion, k die Reaktionsgeschwindigkeit (Geschwindigkeitskonstante) und x die seit dem Beginn der Reaktion in der Zeit t umgewandelte Brommenge (mit andern Worten die Hälfte des entstandenen Bromwasserstoffes), selbstver-

ständlich ebenfalls in Molen pro Liter ausgedrückt, so muss nach den Prinzipien der chemischen Kinetik der zeitliche Verlauf der Reaktion sich im Sinne der folgenden Differentialgleichung abspielen:

$$\frac{dx}{dt} = kA^n (B - x)^{n'},$$

wo die Exponenten n und n' vorläufig noch nicht bekannte ganze Zahlen sind, welche ausdrücken, mit wieviel Molekeln der Alkohol, bzw. das Brom an dem Mechanismus der Reaktion teilnehmen. Die Integration der obigen Differentialgleichung ergibt, falls $n' = 1$:

$$\frac{1}{t - t_0} \cdot l \frac{B - x_0}{B - x} = kA^n = k' = \text{Konst.} \tag{1}$$

(l bedeutet den natürlichen Logarithmus). Wenn aber $n' > 1$, so lautet die Formel:

$$\frac{1}{(n' - 1)(t - t_0)} \left(\frac{1}{(B - x_0)^{n'-1}} - \frac{1}{(B - x)^{n'-1}} \right) = kA^n = k' = \text{Konst.}$$

Wie die Erfahrung zeigt, ist die Molekelzahl selten grösser als 2, weshalb wir annehmen können, dass n' entweder mit der Einheit gleich ist oder aber:

$$n' = 2,$$

in welchem Falle die allgemeine Formel in die folgende übergeht:

$$\frac{1}{t - t_0} \cdot \frac{x - x_0}{(B - x_0)(B - x)} = kA^n = k' = \text{Konst.} \tag{2}$$

In allen diesen Gleichungen bedeutet das bis jetzt nicht erklärte x_0 die seit dem Anfang der Reaktion (Zeit $t = 0$) bis zur ersten Brombestimmung in der Zeit $t = t_0$ umgewandelte Menge Brom, x dieselbe nach der Zeit t. Aus den auf jodometrischem Wege gewonnenen Titrierungsergebnissen und auf Grund genauer Notierungen der Zeit ist es leicht, den Wert des linksstehenden Gliedes der in Betracht kommenden Gleichungen zu berechnen. Bedeutet nämlich T_0 den durch den Normalgehalt ausgedrückten und zur Zeit t_0 erhaltenen Bromtiter, S_0 die Menge des zu gleicher Zeit auf acidimetrischem Wege gefundenen Bromwasserstoffes (selbstverständlich gleichfalls durch den Normalgehalt ausgedrückt), weiter T den gefundenen Bromtiter zur Zeit t, so folgt, dass:

$$B - x_0 = \frac{T_0}{2},$$

$$B - x = \frac{T}{2},$$

$$x_0 = \frac{S_0}{2}.$$

Um nun auf Grund der Formeln (1), bzw. (2) entscheiden zu können, ob n' gleich der Einheit oder gleich 2 ist, muss man auf folgende Weise verfahren. — Mittels der Versuchsdaten berechnen wir zuerst den Wert des linksstehenden Gliedes der Gleichungen (1) und (2) und untersuchen nun, ob wir im Falle (1) oder (2) von der Zeit unabhängige gleiche Werte erhalten, woraus, was die Anteilnahme des Broms betrifft, der Verlauf nach dem mono-, bzw. bimolekularen Typus folgen würde, und so wäre $n' = 1$, bzw. $= 2$ als gültiger Wert bestimmt.

Um so die Molekelzahl des Broms zu erhalten, liess ich letzteres in jeder der drei Lösungen in einer nahezu $^1/_{100}$-norm. Konzentration auf 0·344-mol. Alkohol einwirken. Das Reaktionsgemisch stand in einem genau auf 25° eingestellten Thermostaten, und das erstemal titrierte ich — die Zeit genau ablesend und notierend —, nachdem 10 Minuten seit der Fertigstellung der Lösung vergangen waren. Mit sorgfältig kalibrierten Pipetten entnahm ich aus der Lösung immer 10—10 ccm und liess dieselben in 10 ccm eine $^1/_{10}$-norm. Jodkaliumlösung fliessen und titrierte das nach wiederholtem starken Schütteln abgeschiedene Jod mit einer $^1/_{100}$-norm. Thiosulfatlösung. Nach der ersten Bromtitrierung (zur Zeit t_0) bestimmte ich mittels $^1/_{40}$-norm. Barytwasser (als Indikator Phenolphtaleïn benutzend) auch die Menge des Bromwasserstoffes, wodurch es möglich wurde den Wert von x_0 und mit Hilfe dessen B, d. h. den Anfangsbromtiter zu berechnen.

Die gefundenen, sich auf alle drei Reaktionsmedien beziehenden Versuchsdaten und die Ergebnisse der Berechnungen sind aus Tabellen 4 bis 6 ersichtlich.

Wie aus den letzten zwei Kolumnen der Tabellen ersichtlich ist, zeigt der für die mono- und bimolekulare Umwandlung charakteristische Wert so grosse Schwankungen, dass man diese nicht den unvermeidlichen Versuchsfehlern anrechnen kann. Dieser Umstand lässt darauf schliessen, dass zwischen den Anfangsstoffen und den Reaktionsprodukten irgend eine störende Nebenwirkung von statten gehen muss. Schon in einer frühern Arbeit[1]), die über die Wirkung des Broms auf 80 vol.-$^0/_0$igen Alkohol handelt, konstatierte und untersuchte ich das Auftreten solch einer störenden Wirkung. Namentlich fand ich den Grund der störenden Wirkung darin, dass das Brom teilweise durch ein Reaktionsprodukt, durch den Bromwasserstoff als Wasserstofftribromid gebunden und dadurch inaktiviert wird:

$$Br_2 + HBr \rightleftarrows HBr_3,$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 561 (1901).

Die seit der ersten Titrierung verflossene Zeit in Minuten $t-t_0$	Die bei der Titrierung einer Flüssigkeitsmenge von 10 ccm verbrauchte Menge $^1/_{100}$-n. Thiosulfatlösung in ccm ausgedrückt T	$B-x$	$\frac{0.434}{t-t_0}\,l.\,\frac{B-x_0}{B-x}$	$\frac{1}{t-t_0}\cdot\frac{x-x_0}{(B-x_0).(B-x)}$
Tabelle 4.				
$A = 0.344$		Reaktionsmedium: CCl_4	$B = 0.00507$	
0	10·04	0·00502	—	—
510	8·69	0·00434	0·000123	0·0612
1320	7·23	0·00361	0·000108	0·0590
1500	6·82	0·00341	0·000111	0·0627
2760	5·41	0·00270	0·000097	0·0620
3312	4·89	0·00244	0·000093	0·0637
6192	3·22	0·00161	0·000078	0·0681
Tabelle 5.				
$A = 0.344$		Reaktionsmedium: CS_2	$B = 0.00484$	
0	9·52	0·00476	—	
180	8·83	0·00441	0·000185	
360	8·25	0·00412	0·000173	0·093
540	7·72	0·00386	0·000169	0·094
1440	5·96	0·00298	0·000145	0·091
1800	5·40	0·00270	0·000137	0·087
2880	4·25	0·00212	0·000122	
Tabelle 6.				
$A = 0.344$		Reaktionsmedium: C_6H_5Br	$B = 0.00484$	
0	9·48	0·00474	—	—
360	7·06	0·00353	0·000355	0·198
1440	4·24	0·00212	0·000242	0·180
1800	3·65	0·01825	0·000223	0·187
2820	2·55	0·01275	0·000192	0·204
4320	1·51	0·00755	0·000185	0·265

weil Wasserstofftribromid auf Alkohol nicht einwirkt, sondern bloss der Teil des nicht gebundenen Broms (die Br_2 Molekeln). Es ist nun durch einen Analogieschluss anzunehmen, dass Wasserstofftribromid als lockere Verbindung nicht nur in der Alkohol-Wassermischung, sondern auch in andern Lösungsmitteln vorkommt, so z. B. im CCl_4, CS_2 und auch im C_6H_5Br, in welchem Falle man — da die Konzentration des aktiven Broms schneller sinkt, als die Konzentration des durch Titrierung gefundenen gesamten Broms — auf einen langsamern Verlauf der Reaktion folgern müsste, als dem monomolekularen Typus entspricht, wie wir ja das tatsächlich auch beobachten konnten (siehe die vorletzte Rubrik der Tabellen 4—6).

Wenn nun die Reaktion, was die Beteiligung des Broms betrifft, tatsächlich monomolekular ist, und ihr zeitlicher Verlauf nur deshalb

von dem Typus abweicht, weil die Konzentration des aktiven Broms infolge der Entstehung von Wasserstofftribromid schneller sinkt als die Konzentration des gesamten Broms, so muss man nach den Prinzipien der chemischen Mechanik auf folgende Weise verfahren. In die Differentialgleichung, die sich auf den Fall ohne störende Nebenwirkung bezieht, also in:

$$\frac{dx}{dt} = kA^n (B - x),$$

setze man einfach an die Stelle des Wertes, der die Gesamtkonzentration des Broms angibt, die Konzentration des aktiven Broms (vorausgesetzt, dass die Bildung und der Zerfall des Wasserstofftribromids im Vergleich zur Geschwindigkeit der gegenseitigen Einwirkung des Broms und Alkohols mit unendlich grosser Geschwindigkeit geschieht). Auf diese Weise erhält die obige Differentialgleichung diejenige Form, welche bei der in Rede stehenden störenden Nebenwirkung von Gültigkeit ist[1]).

Diese Differentialgleichung, die früher angenommenen Bezeichnungen beibehaltend, lautet:

$$2 \cdot \frac{dx}{dt} = kA^n \left\{ -[2B + K - 3(B - x)] + \sqrt{[2B + K - 3(B - x)]^2 + 4K(B - x)} \right\},$$

in welcher K die Dissociationskonstante des Wasserstofftribromids ist. Die Integration ergibt:

$$\frac{2B + K}{K} \,\mathrm{l}\cdot \frac{c_0}{c} - \frac{2B + {}^2/_3 K}{K} \,\mathrm{l}\cdot \frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}} \tag{I}$$

$$- \frac{2B + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}} = kA^n (t - t_0).$$

In dieser Gleichung bedeutet l — wie immer — den natürlichen Logarithmus und c_0 die Anfangskonzentration des aktiven Broms, die auf Grund des ersten zur Zeit t_0 erhaltenen Bromtiters T_0 berechnet wurde. Der Wert dieser Anfangskonzentration ist:

$$c_0 = \frac{-[2B + K - 3(B - x_0)] + \sqrt{[2B + K - 3(B - x_0)]^2 + 4K(B - x_0)}}{2}.$$

Schliesslich bedeutet c die Konzentration des zur Zeit t aktiven Broms:

---

[1]) Beweise siehe in der schon zitierten Arbeit des Verfassers, Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 577—579 (1901).

$$c = \frac{-[2B+K-3(B-x)]+\sqrt{[2B+K-3(B-x)]^2+4K(B-x)}}{2}.$$

Um die Gültigkeit der obigen sub (I) angeführten Gleichung auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion untersuchen zu können, benötigen wir die auf die Reaktionsmedien Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff und Monobrombenzol bezogene Dissociationskonstante des Wasserstofftribromids. Ich fand, dass diese im Wasser 0·0655[1]) und in 80 vol.-$^0/_0$igem Alkohol 0·00441[2]) ist.

Zur Bestimmung des Wertes K konnte ich nicht dieselbe Methode in Anwendung bringen, die ich bei dem Reaktionsmedium 80$^0/_0$ Alkohol und Wasser benutzte, da sich der Bromwasserstoff in den als Reaktionsmedien gewählten drei organischen Flüssigkeiten so wenig löst, dass der Sättigungszustand des Bromwasserstoffes weit unter $^1/_{100}$-mol. Konzentration bleibt. Deshalb war es ausgeschlossen, mittels Versuchen das zu verwirklichen, was beim Alkohol und Wasser ohne Schwierigkeiten möglich war, nämlich dass ich Brom auf Alkohol bei einer im Verhältnis zum Brom verhältnismässig sehr grossen (50—100fachen) Konzentration des Bromwasserstoffes einwirken liess.

So war ich nun gezwungen, eine sich auf langwierige und mühsame Berechnungen stützende Methode zu verwenden, um zu dem Wert der sich auf die Medien: CCl_4, CS_2 und C_6H_5Br beziehenden Dissociationskonstante zu kommen.

Zu diesem Zwecke löste ich durch wiederholtes Probieren, mich immer mehr dem genauen Werte des K nähernd, die folgende transzendente Gleichung:

$$\frac{1}{t_1-t_0}\cdot\left[\frac{2B+K}{K}\,\mathrm{l}\cdot\frac{c_0}{c_1}-\frac{2B+{}^2/_3K}{K}\,\mathrm{l}\cdot\frac{c_0+\frac{K}{3}}{c_1+\frac{K}{3}}-\frac{2B+{}^2/_3K}{3\left(c_0+\frac{K}{3}\right)}\cdot\frac{c_0-c_1}{c_1+\frac{K}{3}}\right]$$

$$=\frac{1}{t_2-t_0}\cdot\left[\frac{2B+K}{K}\,\mathrm{l}\cdot\frac{c_0}{c_2}-\frac{2B+{}^2/_3K}{K}\,\mathrm{l}\cdot\frac{c_0+\frac{K}{3}}{c_2+\frac{K}{3}}-\frac{2B+{}^2/_3K}{3\left(c_0+\frac{K}{3}\right)}\cdot\frac{c_0-c_2}{c_2+\frac{K}{3}}\right],$$

in welcher:

$$c_0=\frac{-[2B+K-3(B-x_0)]+\sqrt{[2B+K-3(B-x_0)]^2+4K(B-x_0)}}{2},$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, **561** (1901).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, **587** (1902).

$$c_1 = \frac{-[2B+K-3(B-x_1)]+\sqrt{[2B+K-3(B-x_1)]^2+4K(B-x_1)}}{2},$$

$$c_2 = \frac{-[2B-K-3(B-x_2)]+\sqrt{[2B+K-3(B-x_2)]^2+4K(B-x_2)}}{2}.$$

Die bei diesen Berechnungen angewandten Versuchsdaten und die Ergebnisse der Berechnungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 7.

Die Formel des Reaktionsmediums	Die Zeit in Minuten $t-t_0$	T'	$2B$	$B-x$	Die Dissociationskonstante des Hydrogenbromid
	2	10·04		0·00502	
CCl_4	1320	7·23	0·01014	0·00361	0·00510
	6192	3·22		0·00161	
	0	9·52		0·00476	
CS_2	540	7·72	0·00962	0·00336	0·00360
	1800	5·40		0·00270	
	0	9·48		0·00474	
C_2H_5Br	360	7·06	0·00968	0·00353	0·00265
	1800	3·65		0·001825	

Dass der zeitliche Verlauf der Reaktion in allen drei Reaktionsmedien sich tatsächlich nach der Gleichung sub (I) abspielt, wird durch die letzten Kolumnen der folgenden drei Tabellen (8—10) genügend bewiesen. In der letzten Kolumne ist nämlich der Wert des linken Gliedes der Gleichung:

$$\frac{1}{t-t_0}\left[\frac{2B+K}{K}\,\mathrm{l.}\,\frac{c_0}{c}-\frac{2B+{}^2/_3K}{K}\,\mathrm{l.}\,\frac{c_0+\frac{K}{3}}{c+\frac{K}{3}}\right.$$

$$\left.-\frac{2B+{}^2/_3K}{3\left(c_0+\frac{K}{3}\right)}\cdot\frac{c_0-c}{c+\frac{K}{3}}\right]=kA^n=\text{Konst.}$$

zu finden, welcher, wie das rechte Glied zeigt, unabhängig von der Zeit, konstant sein müsste, und welcher, wie wir uns durch Besichtigung dieser Kolumne überzeugen können, tatsächlich auch keine grössern Schwankungen aufweist als solche, die wir unvermeidlichen Versuchsfehlern zuschreiben können.

(Die vollständige Übereinstimmung der in der letzten Kolumne der folgenden Tabellen mit Stern bezeichneten Wertpaare findet seine Erklärung darin, dass der Wert von K unter Benutzung der entsprechenden Versuchsdaten berechnet wurde.)

$t - t_0$	T'	$\frac{T}{2}$	c	kA^n
Tabelle 8.				
$A = 0{\cdot}344$	Reaktionsmedium: CCl_4		$2B = 0{\cdot}01014$	
0	10·04	0·00502	0·00497	—
510	8·69	0·00434	0·00373	0·000308
1320	7·23	0·00361	0·00262	0·000297*
1500	6·82	0·00341	0·00236	0·000309
2760	5·41	0·00270	0·00158	0·000303
3212	4·89	0·00244	0·00134	0·000307
6192	3·22	0·00161	0·00094	0.000297*
			Mittelwert	0·000303
Tabelle 9.				
$A = 0{\cdot}344$	Reaktionsmedium: CS_2		$2B = 0{\cdot}00962$	
0	9·52	0·00476	0·00470	—
180	8·83	0·00441	0·00399	0·009462
360	8·25	0·00412	0·00345	0·000460
540	7·72	0·00386	0·00300	0·000463*
1440	5·96	0·00298	0·00177	0·000467
1800	5·40	0·00270	0·00147	0·000463*
2880	4·25	0·00212	0·00097	0·000465
			Mittelwert	0·000463
Tabelle 10.				
$A = 0{\cdot}344$	Reaktionsmedium: C_6H_5Br		$2B = 0{\cdot}00968$	
0	9·48	0·00474	0·00461	—
360	7·06	0·00353	0·00231	0·001020*
1440	4·24	0·00212	0·00748	0·001012
1800	3·65	0·00182	0·00644	0·001020*
2820	2·55	0·00127	0·00380	0·001030
4320	1·51	0·00755	0·00205	1·001004
			Mittelwert	0·001017

Um die Molekelzahl n des Alkohols und mittels dieser die Reaktionsgeschwindigkeit k berechnen zu können, da bis jetzt nur:

$$kA^n = k'$$

bekannt ist, variierte ich den Wert des A, d. h. die Anfangskonzentration des Alkohols. Zu diesem Zwecke untersuchte ich den zeitlichen Verlauf der Reaktion in allen drei Reaktionsmedien, bei den in Molen mit 0·172, 0·516, 0·688 und 0·860, in Volumenprozenten mit 1, 3, 4 und 5 bezeichneten Konzentrationen.

Die Ergebnisse meiner Versuche und Berechnungen sind in folgenden 12 Tabellen (siehe die Tabellen 11—22) zusammengestellt:

$t - t_0$	T'	$\frac{T}{2}$	c	k'
Tabelle 11.				
$A = 0{\cdot}172$	Reaktionsmedium: CCl_4		$2B = 0{\cdot}01030$	
0	10·10	0·00505	0·00495	—
1374	8·74	0·00437	0·00371	0·000114
1920	8·31	0·00415	0·00336	0·000114
2820	7·70	0·00385	0·00290	0·000112
3360	7·31	0·00365	0·00263	0·000117
4260	6·81	0·00340	0·00231	0·000116
			Mittelwert	0·000114
Tabelle 12.				
$A = 0{\cdot}516$	Reaktionsmedium: CCl_4		$2B = 0{\cdot}1024$	
0	10·04	0·00502	0·00194	—
480	7·97	0·00398	0·00312	0·000555
1320	5·93	0·00296	0·00182	0·000530
1560	5·48	0·00274	0·00160	0·000532
2760	3·89	0·00194	0·00094	0·000550
3300	3·30	0·00165	0·00075	0·000548
			Mittelwert	0·000550
Tabelle 13.				
$A = 0{\cdot}688$	Reaktionsmedium: CCl_4		$2B = 0{\cdot}01018$	
0	10·18	0·00509	0·00509	—
234	9·49	0·00429	0·00364	0·000805
480	7·33	0·00366	0·00271	0·000809
1380	4·75	0·00237	0·00133	0·000753
1740	4·18	0·00209	0·00107	0·000756
1920	3·90	0·00195	0·00095	0·000773
2820	2·90	0·00145	0·00065	0·000762
			Mittelwert	0·000778
Tabelle 14.				
$A = 0{\cdot}860$	Reaktionsmedium: CCl_4		$2B = 0{\cdot}01024$	
0	10·04	0·00502	0·00494	—
240	8·00	0·00400	0·00319	0·00105
480	6·60	0·00330	0·00220	0·00110
1380	3·96	0·00198	0·00098	0·00105
1920	4·04	0·00157	0·00068	0·00104
2820	2·05	0·00102	0·00041	0·00105
			Mittelwert	0·00106
Tabelle 15.				
$A = 0{\cdot}172$	Reaktionsmedium: CS_2		$2B = 0{\cdot}01008$	
0	9·78	0·00489	0·00472	—
360	9·30	0·00465	0·00422	0·000152
1260	8·29	0·00414	0·00335	0·000146
1500	8·10	0·00405	0·00313	0·000150
1860	7·74	0·00387	0·00289	0·000148
2760	7·08	0·00354	0·00235	0·000143
			Mittelwert	0·000148

$t - t_0$	T'	$\frac{T}{2}$	c	k'

Tabelle 16.

$A = 0{\cdot}516$ Reaktionsmedium: CS_2 $2B = 0{\cdot}00948$

$t - t_0$	T'	$\frac{T}{2}$	c	k'
0	9·18	0·00459	0·00441	—
240	7·59	0·00379	0·00299	0·000865
480	6·56	0·00328	0·00217	0·000881
1440	4·30	0·00215	0·00101	0·000830
1860	3·73	0·01865	0·00081	0·000810
2910	2·63	0·01315	0·000515	0·000800
			Mittelwert	0·000836

Tabelle 17.

$A = 0{\cdot}688$ Reaktionsmedium: CS_2 $2B = 0{\cdot}001003$

$t - t_0$	T'	$\frac{T}{2}$	c	k'
0	8·17	0·00408	0·00320	—
120	7·37	0·00367	0·00256	0·00119
240	6·64	0·00332	0·00208	0·00123
360	6·13	0·00306	0·00177	0·00120
1200	3·79	0·00189	0·00075	0·00120
2760	1·95	0·00097	0·00032	0·00118
			Mittelwert	0·00120

Tabelle 18.

$A = 0{\cdot}860$ Reaktionsmedium: CS_2 $2B = 0{\cdot}01019$

$t - t_0$	T'	$\frac{T}{2}$	c	k'
0	9·69	0·00484	0·00455	—
120	8·03	0·00401	0·00302	0·00185
180	7·48	0·00374	0·00260	0·00177
312	6·44	0·00322	0·00196	0·00170
335	6·38	0·00319	0·00187	0·00170
3000	1·15	0·00057	0·00017	0·00175
			Mittelwert	0·00175

Tabelle 19.

$A = 0{\cdot}172$ Reaktionsmedium: C_6H_5Br $2B = 0{\cdot}01009$

$t - t_0$	T'	$\frac{T}{2}$	c	k'
0	9·89	0·00494	0·00481	—
240	9·26	0·00463	0·00412	0·000269
372	8·90	0·00449	0·00384	0·000265
480	8·79	0·00429	0·00364	0·000260
			Mittelwert	0·000262

Tabelle 20.

$A = 0{\cdot}516$ Reaktionsmedium: C_6H_5Br $2B = 0{\cdot}00988$

$t - t_0$	T'	$\frac{T}{2}$	c	k'
0	9·58	0·00479	0·00460	—
60	8·62	0·00431	0·00358	0·00192
120	7·85	0·00392	0·00286	0·00194
220	6·86	0·00343	0·00209	0·00193
300	6·28	0·00314	0·00172	0·00192
378	5·62	0·00281	0·00136	0·00198
			Mittelwert	0·00198

$t-t_0$	T'	$\frac{T}{2}$	c	k'

Tabelle 21.

$A = 0{\cdot}688$ Reaktionsmedium: C_6H_5Br $2B = 0{\cdot}00989$

$t-t_0$	T'	$\frac{T}{2}$	c	k'
0	9·69	0·00484	0·00472	—
60	8·31	0·00415	0·00328	0·00295
120	7·38	0·00359	0·00244	0·00290
360	5·08	0·00254	0·00111	0·00288
480	4·44	0·00222	0·00087	0·00284
1380	2·03	0·00101	0·00027	0·00292
			Mittelwert	0·00292

Tabelle 22.

Reaktionsmedium: C_6H_5Br

$t-t_0$	T'	$\frac{T}{2}$	c	k'
0	9·58	0·00479	0·00460	—
60	7·81	0·00390	0·00284	0·00398
120	6·68	0·00334	0·00197	0·00396
220	5·46	0·00273	0·00128	0·00382
300	4·82	0·00241	0·00101	0·00371
360	4·39	0·00219	0·00085	0·00371
			Mittelwert	0·00382

Der leichtern Übersichtlichkeit halber teile ich in den Tabellen 23—25 (siehe weiter unten) zusammengefasst folgende Werte mit: den der Reaktionsgeschwindigkeit proportionalen, bei verschiedener Alkoholkonzentration gefundenen Wert k', weiter in der 4. Kolumne der Tabellen den Wert, welcher — was die Beteiligung des Alkohols betrifft — bei dem monomolekularen, in der 5. Kolumne den, der bei dem bimolekularen Verlauf der Reaktion konstant wäre.

Aus der 4. und 5. Kolumne dieser Tabelle geht hervor, dass der der Reaktionsgeschwindigkeit proportionale Wert k' schneller wächst als die erste und langsamer als die zweite Potenz der Konzentration des Alkohols. Dies zeigt, dass der Alkohol in den als Lösungsmittel benutzten organischen Flüssigkeiten sich in einem solchen Molekularzustand befindet, dem zufolge die Konzentration der aktiven Alkoholmolekeln unter Annahme des monomolekularen Typus schneller, unter des bimolekularen langsamer wächst als die Gesamtkonzentration des Alkohols.

Wie zuerst Baron v. Eötvös in seinen Untersuchungen[1]) zeigte, befindet sich die als associierende Flüssigkeit bezeichnete Gruppe homogener Flüssigkeiten in einem solchen Molekularzustand, demzufolge wir dieselben einer verhältnismässig geringen Zahl einfacher Molekeln überwiegend aus doppelten Molekeln bestehend betrachten

[1]) Wied. Ann. 27, 452.

Alkohol-konzentration in Volumen-prozenten	Alkohol-konzentration in Molen A	k'	$\frac{k'}{A}$	$\frac{k'}{A^2}$
Tabelle 23. Reaktionsmedium: CCl_4				
1·00	0·172	0·000114	0·000663	0·00385
2·00	0·344	0·000303	0·000881	0·00256
3·00	0·516	0·000550	0·001065	0·00207
4·00	0·688	0·000778	0·001130	0·00168
5·00	0·860	0·000106	0·001232	0·00143
Tabelle 24. Reaktionsmedium: CS_2				
1·00	0·172	0·000148	0·000861	0·00502
2·00	0·344	0·000463	0·001347	0·00391
3·00	0·516	0·000836	0·001620	0·00314
4·00	0·688	0·00120	0·001744	0·00254
5·00	0·860	0·00175	0·00203	0·00237
Tabelle 25. Reaktionsmedium: C_6H_5Br				
1·00	0·172	0·000262	0·00152	0·00886
2·00	0·344	0·001017	0·00296	0·00881
3·00	0·516	0·000198	0·00384	0·00744
4·00	0·688	0·000292	0·00425	0·00617
5·00	0·860	0·000382	0·00445	0·00517

müssen. Solche associierende Flüssigkeiten sind im allgemeinen die Alkohole, unter andern also auch der Äthylalkohol. Weiter ist mittels der auf die moderne Lösungstheorie gegründeten Molekelgewichtsbestimmungsmethoden erforscht worden, dass in einem Teil gewisser Lösungsmittel (wie z. B. in Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff, Chloroform) gelöste Stoffe, die im Wasser in derselben Verdünnung aus lauter einfachen Molekeln bestehend gefunden wurden, in den erwähnten Lösungsmitteln überwiegend aus doppelten Molekeln bestehen[1]). So fand dies z. B. Beckmannn für den Äthylalkohol in Benzollösung[2]).

All diese Erfahrungen machen es nun sehr wahrscheinlich, dass die Annahme richtig ist, wonach der sowohl vom mono- wie vom bimolekularen Typus abweichende Verlauf der untersuchten Reaktion daher stammt, dass der Molekularzustand des Alkohols sich mit der Konzentration ändert, infolgedessen, ob nun die einfachen oder doppelten Molekeln mit dem Brom in Wirkung treten, die Gesamtkonzentration nicht proportional der Konzentration der aktiven Alkoholmolekeln

[1]) vant' Hoff, Vorlesungen, 1. Heft, 221.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 728 (1888).

ist. Wenn wir annehmen, dass der zwischen den einfachen und doppelten Molekeln bestehende Gleichgewichtszustand:

$$(C_2H_5OH)_2 \rightleftarrows 2\,C_2H_5OH$$

sich gegenüber der Geschwindigkeit, mit welcher das Brom und der Alkohol aufeinander wirken, mit unendlich grosser Geschwindigkeit einstellt, so hönnen wir nach den Prinzipien der chemischen Mechanik bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit folgendermassen vorgehen. Wir ziehen einfach den zwischen den einfachen (A_1) und doppelten (A_2) Molekeln bestehenden Zusammenhang:

$$K_a A_2 = A_1^2$$

in Betracht (wo K_a die Dissociationskonstante des Alkohols bedeutet). Auf diese Weise ist der störende Einfluss, der durch den mit der Konzentration wechselnden Molekularzustand verursacht wird, gehörig in Rechnung gestellt.

Zwischen der Konzentration der einfachen und doppelten Molekeln (A_1 und A_2) und der Gesamtkonzentration des Alkohols (A) besteht nun der folgende einfache Zusammenhang:

$$A_1 + 2A_2 = A,$$

falls die in A mitenthaltenen doppelten Molekeln ebenfalls als einfache zum Ausdruck gebracht werden, wodurch der Wert von A durch den Versuch unmittelbar zu erlangen ist.

Ob nun das Brom die doppelten oder die einfachen Molekeln angreift, ist a priori nicht sicher zu entscheiden. Ich halte es aber für wahrscheinlich, dass das Brom mit den Molekeln von einem grössern Molekulargewicht und infolgedessen einer verwickeltern Strukturformel, nicht aber mit den einfachen in Reaktion tritt. Wenn wir dies annehmen und die sich auf die Wirkung zwischen den doppelten Molekeln und dem Brom beziehende Reaktionsgeschwindigkeit mit k_2 bezeichnen, muss zwischen k_2 und dem bis jetzt mit k_1 bezeichneten Wert folgender Zusammenhang bestehen:

$$k_1 = k_2 A_2,$$

oder in anderer Form:

$$\frac{k_1}{A_2} = \text{konst.} = k_2 \cdot$$

Wenn also unsere Hypothese der Wirklichkeit entspricht, so müssen wir —, wenn wir die schon bekannten k_1-Werte mit der sich auf die doppelten Molekeln beziehenden Konzentrationswerte dividieren — einen

konstanten Wert erhalten, der eben die (sich auf die doppelten Molekeln beziehende) Reaktionsgeschwindigkeit gibt[1]).

Um zu untersuchen, wie weit die Versuchsdaten die Richtigkeit dieser Annahme unterstützen, müssen wir vor allem die sich auf alle drei Lösungsmittel beziehende Dissociationskonstante des Alkohols kennen.

Zur Berechnung des Wertes der Dissociationskonstante genügt es, wenn wir bei verschiedenen Alkoholgesamtkonzentrationen A und B den Wert k' (wir werden denselben mit k'_A bzw. k'_B bezeichnen) kennen. Aus den zwei Formeln:

$$k'_A = k_2 A_1,$$
$$k'_B = k_2 B_2$$

folgt nämlich, dass:

$$\frac{k'_B}{k'_A} = \frac{B_2}{A_2} \tag{1}$$

und andererseits:

---

[1]) Nehmen wir die zweite Möglichkeit an, so werden wir finden, dass folgender Zusammenhang besteht:

$$\frac{k_1}{A_1^2} = \text{konst.} = k_1,$$

in dieser Gleichung bedeutet k_1 die Geschwindigkeit der sich auf die einfachen Alkoholmolekeln beziehenden Einwirkung. In Berücksichtigung des zwischen einfachen und doppelten Molekeln bestehenden Zusammenhanges:

$$A_1^2 = K_a A_2,$$

können wir die Formel auch:

$$\frac{k_1}{A_2} = K_a k_1 = \text{konst.}$$

schreiben, woraus folgt, dass, wenn die mittels der Benutzung der Versuchsdaten gemachten Berechnungen zeigen, dass der Ausdruck $\frac{k_1}{A_2}$ sich als konstant erweist, dies doch nicht entscheidet, welche von den zwei Möglichkeiten

$$(C_2H_5OH)_2 + Br_2 \rightarrow$$

und

$$C_2H_5OH \quad + Br_2 \rightarrow$$

der Wirklichkeit entspricht. Zugleich können wir sehen, dass diese zwei auf verschiedene Weise definierbaren Geschwindigkeitskonstanten im folgenden Zusammenhang zueinander stehen:

$$K_a k_1 = k_2.$$

Tabelle 26.

Die Formel des Reaktionsmediums	B	A	k'_B	k'_A	K_a
CCl_4	0·860	0·172	0·00106	0·000114	0·521
CS_2	0·860	0·172	0·00175	0·000148	1·225
C_6H_5Br	0·860	0·172	0·00382	0·000262	2·49

$$K_a A_2 = (A - 2A_2)^2, \tag{2}$$

$$K_a B_2 = (B - 2B_2)^2, \tag{3}$$

durch die Eliminierung des A_2 und B_2 aus diesen zwei Gleichungen gewinnen wir:

$$K_a = \frac{2\left(\frac{k'_B}{k'_A} \cdot A - B\right)_2}{\left(B - A\sqrt{\frac{k'_B}{k'_A}}\right)\left(\frac{k'_B}{k'_A} - \sqrt{\frac{k'_B}{k'_A}}\right)^2}. \tag{4}$$

Diese (den Tabellen 23—25 entommenen) Versuchsdaten, wie auch die mittels derselben gewonnenen Werte von K_a sind aus der Tabelle 26 (siehe vorige Seite) ersichtlich.

Die Bedeutung der Dissociationskonstante des Alkohols ist aus der Gleichung:

$$K_a \cdot \frac{A - A_1}{2} = A_1^2$$

leicht ablesbar. Wenn wir nämlich annehmen, dass:

$$A_1 = \frac{A}{2}$$

ist, d. h. dass von sämtlichen (in der Menge A enthaltenen) aufgelösten Molekeln sich gerade die Hälfte in Form einfacher Molekeln in Lösung befindet (hingegen die andere Hälfte natürlich in Form von associierten doppelten Molekeln zugegen ist) und suchen, welches wohl der A-Wert ist, der dann die Gleichung befriedigt, so stellt sich heraus, dass dieser Wert mit K_a gleich ist. Die Dissociationskonstante des Alkohols bedeutet daher jene (Molen) Konzentration des Alkohols, bei welcher von sämtlichen in Lösung gebrachten Molekeln die eine Hälfte als einfache, die andere als doppelte Molekeln in der Lösung existiert.

Da der Wert von K_a auf diese Weise nun bekannt geworden, können wir durch einfache Rechnung in Besitz all der Daten gelangen, die einerseits notwendig sind zur Untersuchung dessen, ob wohl die Formel:

$$\frac{k'}{A_2} = \text{Konst.} = k_2$$

tatsächlich besteht, und anderseits dazu, um den Molekularzustand des Alkohols als bekannt betrachten zu können. Wenn wir vor allem die quadratische Gleichung:

$$K_a A_2 = (A - 2A_2)^2$$

bezüglich des A_2 lösen, erhalten wir:

Der Alkoholgehalt in Volum %	Die Gesamtkonzentration des Alkohols in Molen A	Die Konzentrat. der doppelten Alkoholmolekeln in Molen A_2	k'	Reaktionsgeschwindigkeit $\left(\frac{k'}{A_2}\right)$ k_2	Die Konzentrat. der einfachen Alkoholmolekeln in Molen A_1	Der Dissoziationsgrad des Alkohols α	Der Assoziationsfaktor d. Alkohols φ
Tabelle 27. Reaktionsmedium: CCl_4							
1·00	0·172	0·0269	0·000114	0·00424 [1]	0·118	0·686	1·186
2·00	0·344	0·0739	0·000303	0·00410	0·196	0·570	1·274
3·00	0·516	0·1286	0·000550	0·00428	0·259	0·502	1·331
4·00	0·688	0·1875	0·000778	0·00415	0·313	0·455	1·374
5·00	0·860	0·2497	0·001060	0·00424 [1]	0·361	0·420	1·408
			Mittelwert:	0·00420			
Tabelle 28. Reaktionsmedium: CS_2							
1·00	0·172	0·0159	0·000148	0·00929 [1]	0·140	0·814	1·105
2·00	0·344	0·0492	0·000463	0·00941	0·246	0·715	1·167
3·00	0·516	0·0910	0·000936	0·00940	0·334	0·647	1·214
4·00	0·688	0·1389	0·001200	0·00870	0·412	0·599	1·250
5·00	0·860	0·1892	0·001750	0·00929 [1]	0·482	0·566	1·282
			Mittelwert:	0·00922			
Tabelle 29. Reaktionsmedium: C_6H_5Br							
1·00	0·172	0·0094	0·000262	0·0278 [1]	0·153	0·890	1·058
2·00	0·344	0·0315	0·00102	0·0324	0·281	0·817	1·100
3·00	0·516	0·0618	0·00198	0·0321	0·392	0·760	1·136
4·00	0·688	0·0975	0·00292	0·0299	0·493	0·716	1·165
5·00	0·860	0·1375	0·00382	0·0278 [1]	0·585	0·680	1·190
			Mittelwert:	0·0300			

$$A_2 = \frac{K_a + 4A}{8} \pm \sqrt{\left(\frac{K_a + 4A}{8}\right)^2 + \left(\frac{A}{2}\right)^2},$$

aber bei der Lösung des Problems kann nur das vor der Quadratwurzel stehende Minuszeichen in Betracht kommen, da nämlich:

$$A_2 \leq \frac{A}{2},$$

also:

$$A_2 < \frac{K_a + 4A}{8},$$

so folgt, dass:

$$A_2 - \frac{K_a + 4A}{8} < 0,$$

[1] Die genaue Übereinstimmung der in den Tabellen 27—29 mit [1]) bezeichneten Werte findet ihre Erklärung darin, dass ihre Berechnung mittels der mit ihnen in einer Zeile stehenden entsprechenden Datenpaaren geschah.

welche Bedingung nur dann erfüllt ist, wenn wir das vor der Quadratwurzel stehende negative Zeichen (und nicht das positive) behalten:

$$A_2 = \frac{K_a + 4A}{8} - \sqrt{\left(\frac{K_a + 4A}{8}\right)^2 - \left(\frac{A}{2}\right)^2}.$$

Da A_2 auf diese Weise bekannt geworden, ist der Wert des A_1 einfach:

$$A_1 = A - 2A_2,$$

weiter der Dissociationsgrad des Alkohols (α):

$$\alpha = \frac{A}{A'},$$

und schliesslich der sogenannte Associationsfaktor (Θ)

$$\Theta = \frac{2}{1 + \alpha}.$$

Die Ergebnisse meiner Berechnungen habe ich in Tabellen 22—24 zusammengestellt.

Die Konstanz der Werte in der fünften Vertikalreihe der Tabellen beweist die Richtigkeit der von mir bezüglich des Molekularzustandes des Alkohols aufgestellten Annahme; während aber beim Kohlenstofftetrachlorid und beim Schwefelkohlenstoff die genannten Werte keine grössern Schwankungen zeigen, als welche von unvermeidlichen Versuchsfehlern herrühren können, ist dies von Monobrombenzol nicht zu sagen. In diesem Reaktionsmedium muss sich also irgend eine, in der auseinandergesetzten Theorie ausser acht gelassene, störende Nebenwirkung abspielen, auf die ich im IV. Kapitel noch ausführlicher zurückkehren werde.

III. Kapitel.

Der Verlauf der Reaktion in wässeriger Lösung bei 25·0°.

Da bei der Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der sich zwischen dem Brom und Äthylalkohol in wässeriger Lösung abspielenden Einwirkung leicht, infolge der Flüchtigkeit des Broms, ein Verlust einstellen kann, benutzte ich dieselbe Versuchseinrichtung, die ich bei der Untersuchung der Aufeinanderwirkung des Broms und Acetaldehyds in wässeriger Lösung anwandte, und die in einer andern Arbeit[1]) von mir ausführlich beschrieben ist.

Die Reaktionsgemische bereitete ich in Mengen von 200 ccm in der Weise, dass ich die zwei Stammlösungen, nämlich das 0·11-norm. Bromwasser und die 20 vol.-%ige Alkohollösung mit Wasser und gegenseitig im nötigen Verhältnisse mischte. Zum Titrieren nahm ich immer genau 20 ccm und die zum Titrieren des Broms benutzte Thiosulfat-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 64 (1904).

lösung war genau $^1/_{20}$- oder $^1/_{100}$-norm., je nachdem die Konzentration des Broms mittelstark oder niedrig war. Zur Säurebestimmung verwandte ich $^1/_{20}$-norm. Barytwasser.

Im ersten Versuche liess ich das Brom in einer sehr niedrigen (0·005 Molen) Anfangskonzentration bei einem Gehalt von 1 Vol. % Alkohol wirken. Aus den so gewonnenen, auf den zeitlichen Verlauf bezüglichen Daten wurde es sogleich klar, dass in wässeriger Lösung die Reaktion infolge eines ganz andern störenden Umstandes komplizierter abläuft, als jener war, den ich bei den untersuchten organischen Lösungsmitteln konstatierte. Diese Daten sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

Tabelle 30.

Zeit in Minuten $t - t_0$	Die bei der Titrierung von 20 ccm der Bromlösung verbrauchten Mengen der $^1/_{100}$-norm. Thiosulfatlösung T	Konzentration des Brom in Molen $B - x$	$\frac{1}{t - t_0} \log_{10} \frac{B - x_0}{B - x}$
0	21·05	0·00526	—
60	19·48	0·00487	0·000572
120	17·36	0·00434	0·000697
150	16·38	0·00409	0·000726
280	12·45	0·00311	0·000807
360	10·54	0·00264	0·000834
420	9·23	0·00231	0·000852
546	6·96	0·00174	0·000878

Wie aus der letzten Kolumne dieser Tabelle ersichtlich ist, wächst der Ausdruck, der bei einem monomolekularen Verlauf ohne störende Einwirkungen konstant sein sollte, stetig mit der Zeit. Dies kann nur daher kommen, dass die Geschwindigkeit der Umwandlung des Broms langsamer sinkt, als in welchem Verhältnisse die Konzentration des Broms infolge der Umwandlung abnimmt. Daraus lässt sich folgern, dass hier ein die Umwandlung des Broms beschleunigender Grund mitwirkt, der wieder von zweierlei Art sein kann. Derselbe könnte nämlich entweder von der katalytischen Wirkung irgend eines Reaktionsproduktes herrühren, oder aber liegt die Möglichkeit vor, dass ein (oder mehrere) Reaktionsprodukt mit dem Brom gleichfalls in Wirkung tritt, in welchem Falle wir es mit einer Reaktion mit Folgewirkung zu tun haben[1]).

[Dass der für den bimolekularen Typus charakteristische Ausdruck:

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chemie, 2. Aufl., Bd. II, Teil I, 1, 277.

$$\frac{1}{t-t_0} \cdot \frac{(B-x_0)-B-x)}{(B-x_0)(B-x)}$$

konstant sein soll, ist aus rechnerischen Gründen ausgeschlossen, denn der Wert dieses Ausdruckes wächst, bei denselben Werten $B-x$ und x, mit dem Anwachsen des x noch schneller als der logarithmische Ausdruck:

$$\frac{1}{t-t_0} \cdot \log_{10} \frac{B-x_0}{B-x}.$$

Aus diesem Grunde hielt ich dessen Berechuung und Aufnahme in die Tabelle für überflüssig.]

Um nun zu entscheiden, ob der unregelmässige Verlauf der Bromumwandlung durch die katalytische Wirkung eines Reaktionsproduktes oder durch irgend eine Folgewirkung verursacht wird, musste ich vor allem die Reaktionsprodukte genau kennen. Deshalb machte ich mehrere Versuche, in welchen ich Brom und Alkohol in verschiedenen Konzentrationen aufeinander wirken liess. Nach Ablauf der Reaktion (wozu bei den angewandten Konzentrationsverhältnissen ein Zeitraum von 24 Stunden nötig war) bestimmte ich die Qualität und Quantität der Reaktionsprodukte. Durch die qualitative Untersuchung konnte ich folgende Stoffe als Reaktionsprodukte nachweisen: Aldehyd, Essigsäure und Bromwasserstoff. Quantitativ bestimmte ich in 20 ccm der Lösung durch Titrieren mittels $^1/_{20}$-norm. Barytwasser die gesamte Säuremenge, ferner die Konzentration des Bromwasserstoffs nach Volhards Methode mittels $^1/_{20}$-norm. Silbernitratlösung in 10 ccm der Lösung. Die zu Beginn der Einwirkung in 20 ccm der Lösnng befindliche Brommenge (Anfangskonzentration) bestimmte ich durch Titrieren mittels $^1/_{20}$-norm. Thiosulfatlösung, und zwar entnahm ich die 20 ccm (mit einem Fehler von wenigen Sekunden) in dem Momente aus der Lösung, in welchem ich das Bromwasser mit der Alkohollösung zusammenmischte. Die Menge des Aldehyds bestimmte ich nach Rocques[1]) Methode mittels in 96% Alkohol gelöstem Natriumbisulfit, indem ich den überschüssigen Teil des letztern mit einer $^1/_{100}$-norm. Jodlösung zurücktitrierte. Um den Ablauf der Reaktion zu beschleunigen, liess ich Natriumbisulfit im Überschuss bei einer Temperatur von 50° 4—5 Stunden hindurch auf den Aldehyd einwirken[2]). Mit Rücksicht auf die etwas heikle Natur dieser Methode halte ich es für notwendig, das bei diesen Bestimmungen befolgte Verfahren näher zu beschreiben. Stets machte ich drei Parallelbestimmungen nebeneinander;

[1]) Compt. rend. 127, 524.

[2]) Compt. rend. 127, 764—765.

die erste lieferte den Aldehydgehalt der Reaktionsmischuug, die zweite denjenigen des aufgelösten absoluten Alkohols, die dritte diente bloss zur Bestimmung der Konzentrationsänderung, die das Natriumbisulfit allein infolge seiner Oxydation bei derselben Konzentration in derselben Zeit erleidet. Zu diesem Zwecke gab ich in einen von den drei mit genau eingeschliffenen Stöpseln versehenen Kolben 40 ccm Wasser, 10 ccm der Reaktionsmischung und eine abgemessene Menge (2·00 oder 4 ccm) des (nahezu 0·08-norm.) Natriumbisulfit; in einem zweiten Kolben mass ich von der 20 Vol.-$^0/_0$igen Alkoholwasserlösung beim Versuch Nr. 1 10, bei den andern drei Versuchen 5 ccm ab und mischte diese zu den schon vorher abgemessenen 40 ccm (bzw. bei Versuch Nr. 2—4 zu 54 ccm) Wasser und gab dazu 2 oder 4 ccm der Natriumbisulfitlösung; endlich im dritten Kolben mass ich 50 ccm Wasser und gab dazu wieder 2 oder 4 ccm der Natriumbisulfitlösung. Nun verschloss ich die drei Kolben und tauchte sie in Wasser, das noch vor dem Versuch in grossen Zylindergläsern auf 50° erwärmt und auch weiter auf dieser Temperatur gehalten wurde. Nach 4—5 Stunden nahm ich alle 3 Kolben aus dem warmen Wasser, liess die Flüssigkeiten die Zimmertemperatur annehmen und titrierte dann, als Indikator Stärke benutzend, den Überschuss des Natriumbisulfits zurück. Die Ergebnisse meiner quantitativen Bestimmungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 31.

Versuch Nr.	Alkoholgehalt in Volum $^0/_0$	Die verbr. ccm ein. $^1/_{20}$-norm. Thiosulfatlös. auf 20 ccm der Bromlös. beim Beginn der Wirkung	Nach der Reaktion			
			Die auf 10 ccm verbrauchte Menge $^1/_{20}$-n. Barytwasser in ccm	Die auf 10 ccm verbrauchte Menge $^1/_{20}$-n. $AgNO_3$ in ccm	Die abgemessene Menge der Natriumbisulfitlösung in ccm	Die b. Rücktitr. d. Natriumbisulfit verbr. Menge ein. $^1/_{100}$-n. Jodlösung in ccm
1	10	22·88	13·60	11·42	4·00	17·00 22·20 32·54
2	5	20·96	12·85	10·52	2·00	7·88 10·66 16·32
3	5	10·78	13·11	11·00	2·00	8·24 10·76 16·27
4	2	9·80	11·80	9·68	2·00	12·83 10·71 16·20

Die nach den Daten dieser Tabelle berechneten und in Molen pro Liter ausgedrückten Werte der Konzentration des Broms und der Reaktionsprodukte sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Tabelle 32.

Versuch Nr.	Menge des umgewandelten Broms	Die entstandene Menge			Die Summe der doppelten Essigsäuremenge + der Konzentration des Aldehyds
		Bromhydrogen	Essigsäure	Aldehyd	
1	0·0286	0·0571	0·0109	0.00518	0·0268
2	0·0262	0·0528	0·0116	0·00278	0·0260
3	0·0135	0·0275	0·00503	0·00263	0·0132
4	0·0122	0·0242	0·00506	0·00112	0·0123

Aus den Daten dieser Tabelle ist erstens ersichtlich, dass sich eine dem umgewandelten Brom äquivalente Bromwasserstoffmenge bildet, zweitens, dass zwischen den andern Reaktionsprodukten, dem Aldehyd und der Essigsäure, der Zusammenhang feststeht, dass der doppelte Wert der Essigsäuremenge, vergrössert durch die entstandene Menge Aldehyds, gerade den umgewandelten Molen Brom gleich ist[1]). Dies beweist nun, dass das Brom allein in der mit Aldehyd und Essigsäurebildung einhergehenden Reaktion und an keiner andern Anteil nimmt. Die eine Reaktionsgleichung, welche die Wirkung des Broms veranschaulicht, ist für jeden Fall die folgende:

$$C_2H_5OH + Br_2 \rightarrow C_2H_4O + 2\,HBr.$$

Die Essigsäure kann entweder durch die unmittelbare Wirkung, welche das Brom auf Alkohol ausübt, entstehen:

$$C_2H_5OH + 2\,Br_2 + H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + 4\,HBr,$$

oder durch die Oxydation des Aldehyds zu Essigsäure, infolge der Einwirkung des Brom:

[1]) Der in der letzten Kolumne der Tabelle 32 mitgeteilte Wert ist im allgemeinen etwas kleiner, als der ganzen umgewandelten Brommenge entsprechen würde. Dieser Unterschied ist, wenn die Wirkung z. B. bei 10°/₀igem Alkoholgehalt erfolgt, entschieden grösser, als dass man denselben einem Versuchsfehler zuschreiben könnte. Als Ursache dieser Abweichung stellte sich bei einem spätern Versuche (s. S. 743) heraus, dass neben Aldehyd und Essigsäure als Reaktionsprodukt auch Äthylacetat entsteht, jedoch nur in einer vernachlässigbaren minimalen Menge, wenn der Alkoholgehalt niedriger als 5°/₀ ist. Ich stellte nun weiter durch Versuche fest, dass im Falle das Brom auf Alkohol bei einer grossen Konzentration (80 Vol. °/₀) des letztern einwirkt, Äthylacetat das Hauptreaktionsprodukt ist. Man ist aber nach dem Gesetze von Eötvös berechtigt, anzunehmen, dass in dem erwähnten Reaktionsmedium grösstenteils doppelte Alkoholmolekeln vorhanden sind, und so würde all dies die Voraussetzung als sehr wahrscheinlich erscheinen lassen, dass das Brom auf die doppelten Molekeln unter Entstehung von Äthylacetat wirkt:

$$(C_2H_5OH)_2 + 2\,Br_2 \rightarrow C_2H_3O_2C_2H_5 + 4\,HBr.$$

welche Umsetzung, als in organischen Lösungsmitteln vorherrschende, praktisch allein zu berücksichtigende Reaktion anzunehmen ist.

$$C_2H_4O + Br_2 + H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + 2\,HBr.$$

Welche von den zwei Möglichkeiten die richtige ist, lässt sich leicht entscheiden. Ich bewies nämlich schon in einer frühern Arbeit[1]), dass das Brom in wässeriger Lösung den Acetaldehyd mit einer wohl experimentell noch verfolgbaren, aber verhältnismässig grossen Umwandlungsgeschwindigkeit, zu Essigsäure oxydiert. Da nun das Brom mit dem Alkohol bei einer relativ geringern Geschwindigkeit in Wirkung tritt, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die Essigsäure durch die Umwandlung des Aldehyds, nicht aber direkt aus Alkohol entsteht. Entspricht aber andererseits die letztere Annahme der Wirklichkeit, so würde der aus den Versuchsdaten berechnete und für den monomolekularen Verlauf charakteristische Wert nicht, wie wir es tatsächlich fanden, grösser, sondern im Gegenteil kleiner werden. Eine mit den experimentellen Daten vereinbare Erklärung ist deshalb diejenige, dass das Brom, während es unter Bildung von Aldehyd auf Alkohol einwirkt:

$$C_2H_5OH + Br_2 \rightarrow C_2H_4O + 2HBr, \qquad (1)$$

gleichzeitig auch auf den entstandenen Aldehyd eine Wirkung ausübt, infolgedessen sich Essigsäure bildet:

$$C_2H_4O + Br_2 + H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + 2HBr, \qquad (2)$$

und neben diesen zwei simultanen chemischen Umwandlungen noch die folgende, mit unendlich grosser Geschwindigkeit zum Gleichgewichtszustande führende, umkehrbare chemische Reaktion in Betracht zu ziehen ist:

$$Br_2 + HBr \rightleftarrows HBr_3. \qquad (3)$$

Bloss eine von der Zeit abhängige Veränderliche genügt bekanntlich nicht, um den Zustand solcher, von Folgewirkungen begleiteten, in Umwandlung befindlichen chemischen Systeme zu kennen, sondern es ist die Kenntnis von um so mehr Veränderlichen notwendig, je mehr Folgewirkungen die Hauptreaktion begleiten. In unserem Falle sind eigentlich zwei Folgewirkungen vorhanden. Aber durch unsere, auf die Geschwindigkeit der Einwirkung des Brom auf Bromwasserstoff bezügliche Annahme kann die hieraus entstammende störende Wirkung anstatt durch eine Differentialgleichung, auch durch eine einfache Gleichgewichtsgleichung ausgedrückt werden. Es vereinfacht sich also das Problem, und es sind auf diese Weise zum genannten Zwecke bloss zwei Veränderliche, x und y, notwendig und auch hinreichend. Es bedeute von den zwei Veränderlichen x, wieviel Mole Brom sich bis zur Zeit t unter Entstehung von Aldehyd umgewandelt haben. Die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 63 (1904).

zweite Veränderliche, y, bedeute, wieviel Mole Brom bis zu derselben Zeit durch die Aldehydmolekeln unter Essigsäurebildung in Anspruch genommen worden sind. Anders ausgedrückt bedeutet y die bis zur Zeit t gebildete Menge der Essigsäure (in Molen), so dass natürlicherweise $x-y$ die in bezug auf die Anfangskonzentration im Aldehydgehalt faktisch eingetretene Zunahme zur Zeit t gibt. Bedeutet weiters A die immer in Überschuss angewandte und deshalb während der ganzen Dauer der Reaktion konstante Alkoholkonzentration, D die des Wassers, B die Anfangskonzentration des Broms, endlich C die des Aldehyds, so muss nach den Prinzipien der chemischen Kinetik das folgende Differentialgleichungssystem:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 A^{n_1} [\beta(B - x - y)]^{n_2} \tag{I}$$

$$\frac{dy}{dt} = k' D^{n_3} (C + x - y)^{n_4} [(B - x - y)]^{n_5} \tag{II}$$

für jeden Zeitpunkt gültig sein. In diesem System bedeutet das noch nicht erwähnte k_1 die auf die Aldehydbildung bezügliche Geschwindigkeitskonstante, β den Dissociationsgrad des Broms [zeigt also an, der wievielte Teil der gesamten (titrierbaren) Brommenge nicht an Bromhydrogen gebunden ist]. Wenn wir die Dissociationskonstante des Wasserstofftribromids mit K bezeichnen, so hat β den Wert:

$$\beta = \frac{-[2B + K - 3(B - x - y)] + \sqrt{2B + K - 3(B - x - y) + 4K(B - x - y)}}{2(B - x - y)}.$$

Von den Exponenten n_1, n_2, n_3, n_4 und n_5 bedeutet n_1 die Molekelzahl des Alkohols, n_2 die sich auf die Wirkung des Broms auf Alkohol beziehende Molekelzahl, n_3 die des Wassers, n_4 die des Aldehyds und endlich n_5 die sich auf die Einwirkung des Broms auf Aldehyd beziehende Molekelzahl. Bezüglich der Frage, wie Brom und Aldehyd in wässeriger Lösung aufeinander wirken, stellte ich in einer schon zitierten Arbeit[1]) fest, dass:

$$n_4 = n_5 = 1.$$

Da nun weiter in sämtlichen Versuchen die Konzentration des Wassers D immer denselben konstanten Wert hatte, ist es zweckmässig, statt $k'D^{n_3}$ bloss ein Zeichen zu benutzen, und so wählte ich zu diesem Zwecke den Buchstaben k. Im folgenden nenne ich;

$$k'D^{n_3} = k$$

einfach die auf die gegenseitige Einwirkung des Broms auf Alkohol in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 48, 63 (1904).

wässeriger Lösung bezügliche Geschwindigkeitskonstante. Wenn wir nun all diese Werte in die zwei oben angeführten Differentialgleichungen einsetzen, erhalten wir dieselben in folgender einfacher Form:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 A^{n_1} [\beta (B - x - y)]^{n_2}$$

$$\frac{dy}{dt} = k (C + x - y) \beta (B - x - y).$$

Dass es nun möglich sei zu untersuchen, ob die in Rede stehende chemische Umwandlung tatsächlich nach dem durch dieses Differentialgleichungssystem vorgeschriebenen Gesetz abläuft, müssen wir vor allem den Wert der Exponenten n_1 und n_2 feststellen. Zu diesem Zwecke ist es in diesem Falle am zweckmässigsten, die zum erstenmal von van 't Hoff angewandte Methode[1]) zu gebrauchen, mittels welcher wir die Molekelzahl aus den bei verschiedenen Anfangskonzentrationen festgestellten Anfangsgeschwindigkeiten berechnen können. Da bei der in Frage stehenden chemischen Umwandlung die Störung das eine Reaktionsprodukt verursacht, so kann weiter kein Zweifel darüber bestehen, dass diese Methode der Wirklichkeit naheliegende Werte geben muss. Denn beim Beginn der Reaktion, wenn von dem Reaktionsprodukte bloss noch wenig entstehen konnte, muss diese störende Einwirkung noch sehr gering sein. Die zwei Differentialgleichungen geben zum Beginn der Reaktion (auf die Zeit $t = 0$ bezogen) den folgenden Zusammenhang:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{t=0} = k_1 A^{n_1} B^{n_2},$$

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0} = kCB,$$

und durch Summierung erhalten wir:

$$\left[\frac{d(x+y)}{dt}\right]_{t=0} = k_1 A^{n_1} B^{n_2} + kCB.$$

Wenn nun der Aldehydgehalt am Anfange der Reaktion 0 ist, d. h. wenn wir das Reaktionsgemisch mit aldehydfreiem absoluten Alkohol bereitet hätten, so würde, da

$$C = 0$$

ist, in diesem Falle gelten:

$$\left[\frac{d(x+y)}{dt}\right]_{t=0} = k_1 A^{n_1} B^{n_2}.$$

[1]) Études de dynamique chimique, 107.

Da aber der von mir angewandte absolute Alkohol einen geringen Aldehydgehalt hatte (0·15%), so ist in diesem Falle der zuletzt genannte Zusammenhang nur annähernd gültig, was unserem Zwecke aber entspricht, da wir nur darüber entscheiden müssen, mit welchen einfachen ganzen Zahlen n_1 und n_2 gleich ist. Bezeichnen wir den experimentell festgestellten Wert der Anfangsgeschwindigkeit mit v, so folgt:

$$v = k_1 A^{n_1} B^{n_2}.$$

Wenn wir nun die Anfangskonzentration des Bromes verändern, die des Alkoholes aber unverändert lassen, so erhalten wir mit Hilfe der obigen Gleichung für die auf die Wirkung des Bromes auf Alkohol bezügliche Molekelzahl die Formel:

$$n_2 = \frac{\log v_2 - \log v_1}{\log B_2 - \log B_1}.$$

Lassen wir aber umgekehrt die Konzentration des Bromes unverändert und ändern die des Alkoholes, so erhalten wir die Molekelzahl des Alkoholes mit Hilfe der Gleichung:

$$n_1 = \frac{\log v_2 - \log v_1}{\log A_2 - \log A_2}.$$

Um nun in den Besitz der zur Berechnung des n_1 und n_2 notwendigen Daten zu gelangen, machte ich drei Versuche. Die Daten der Versuche und die Resultate meiner Berechnungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 33.

Versuchs-Nr.	Alkoholgehalt in Molen A	Zeit in Minuten	Die bei der Titrierung von 20 ccm des Reaktionsgemisches verbrauchten ccm einer $^1/_2$-n. Thiosulfatlösung	Mittlere Bromkonzentration in Molen B	v	n_1	n_2
1	0·860	0 20	20·96 17·60	0·00241	0·0000210	} 1·11 (1–2)	
2	0·860	0 40	10·78 7·82	0·00116	0·0000093		} 0·94 (2–3)
3	0·344	0 40	9·80 8·55	0·00115	0·0000039		

Wie die letzten zwei Kolumnen dieser Tabellen zeigen, steht der annähernde Wert von n_1 der Einheit sehr nahe, so dass wir schreiben können:

$$n_1 = n_2 = 1,$$

und infolgedessen nimmt das den zeitlichen Verlauf der Reaktion ausdrückende Simultangleichungssystem folgende einfache Form an:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 A \beta (B - x - y), \tag{1}$$

$$\frac{dy}{dt} = k(C + x - y)\beta(B - x - y), \tag{2}$$

in welcher β eine bekannte Funktion des x und y ist. Das Problem der Integration ist bei einem solchen Differentialgleichungssystem als gelöst zu betrachten, wenn es gelungen ist, x und y als Funktionen des unabhängigen veränderlichen t und zweier Integrationskonstanten so zu bestimmen, dass sie die vorliegenden Differentialgleichungen befriedigen. Diese Aufgabe ist in unserem Falle mit elementaren Funktionen ganz allgemein nicht zu lösen, dennoch ist es möglich, die Gültigkeit des Differentialgleichungssystemes zu prüfen, und zwar dadurch, dass wir die Integration für verschiedene Fälle, in welchen sie durch elementare Funktionen und in geschlossener Form durchführbar ist, vollziehen.

Aus den obigen zwei Differentialgleichungen folgt vor allem, was das Verhältnis der Geschwindigkeit der zwei Umwandlungen betrifft, dass

$$\left(\frac{dy}{dt}\right) : \left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{k(C + x - y)}{k_1 A}.$$

Wenn wir das konstante Verhältnis der zwei Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit $\varkappa$ bezeichnen, also:

$$\frac{k}{k_1} = \varkappa$$

setzen, so können wir auch schreiben:

$$\left(\frac{dy}{dt}\right) : \left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{\varkappa}{A}(C + x - y).$$

Diese Differentialgleichung kann man durch folgenden, zwischen dem x und y bestehenden Zusammenhang befriedigen:

(a) $$y = ce^{-\frac{\varkappa}{A}x} + x - \frac{A}{n} + C,$$

in welcher c die Konstante der Integration ist. Kennen wir die zur Zeit $t = t_0$ gehörigen Werte:

$$x = x_0, \quad y = y_0,$$

so lässt sich die Integrationskonstante c mittels der für $t = t_0$ bestehenden Gleichung:

(b) $$y_0 = ce^{-\frac{\varkappa}{A}x} + x_0 - \frac{A}{\varkappa} + C$$

aus (a) eliminieren. Wir erhalten so:

$$y = x + \left\{\frac{A}{\varkappa} - [C + (x_0 - y_0)]\right\} e^{-\frac{\varkappa}{A}(x - x_0)} - \frac{A}{\varkappa} + C.$$

Beziehen sich x und y auf das vom Momente t_0 an umgewandelte Brom, so ist:

$$x_0 = 0, \quad y_0 = 0,$$

und es nimmt der Zusammenhang zwischen x und y die folgende Form an:

$$y = x + \left(\frac{A}{\varkappa} - C\right) e^{-\frac{\varkappa}{A} x} - \left(\frac{A}{\varkappa} - C\right). \tag{1a}$$

oder anders geschrieben:

$$y = x - \left(\frac{A}{\varkappa} - C\right)\left(1 - e^{-\frac{\varkappa}{A} x}\right),$$

während den Wert des Verhältnisses der zwei Reaktionsgeschwindigkeiten uns die folgende Gleichung liefert:

$$\left(\frac{dy}{dt}\right) : \left(\frac{dx}{dt}\right) = 1 - \left(1 - \frac{\varkappa C}{A}\right) e^{-\frac{\varkappa}{A} x}. \tag{2b}$$

In diesen Gleichungen bedeutet C die Aldehydkonzentration zur Zeit t_0; dieser Wert fällt aber natürlich nur dann mit dem beim Beginn der Reaktion gültigen Wert zusammen, wenn der Beginn unserer Zeitrechnung mit dem Beginn der Reaktion zusammenfällt, d. h. wenn $t_0 = 0$ ist.

Da wir durch Bestimmung des Bromgehaltes und der gesamten Säuremenge sowohl den Wert von x als auch den von y für jeden Augenblick der vorschreitenden Reaktion berechnen können, ist es auch möglich zu untersuchen, ob der zwischen dem x und y bestehende, durch die Gleichung (1a) ausgedrückte Zusammenhang tatsächlich besteht oder nicht. Wenn nämlich T den im Zeitpunkt t, T_0 den zur Zeit t_0 gefundenen Bromtiter, S, bzw. S_0 den Gesamtsäuregehalt bedeutet, ausgedrückt durch die Zahl der im Liter enthaltenen Grammäquivalentgewichte, so ist:

$$x + y = {}^1\!/_2 (T_0 - T),$$

$$y = (S - S_0) - (T_0 - T),$$

also:

$$x = {}^3\!/_2 (T_0 - T) - (S_1 - S_0).$$

Zur Entscheidung, ob der in der Gleichung (Ia) zum Ausdruck gelangte Zusammenhang gültig ist, müssen wir den Wert des x kennen. Zu diesem gelangen wir am schnellsten, wenn wir in der Gleichung:

$$y = x - \left(\frac{A}{\varkappa} - C\right)\left(1 - e^{-\frac{\varkappa}{A}x}\right) \tag{Ic}$$

in Betracht ziehen, dass:

$$\lim_{x=+\infty} e^{-\frac{\varkappa}{A}x} = 0$$

ist. Wir erhalten dann:

$$\lim_{x=+\infty} (x-y) = \frac{A}{\varkappa} - C.$$

Es hat also $x-y$ für $x=+\infty$ einen bestimmten endlichen Grenzwert. Bezeichnen wir diesen Grenzwert mit Δ, so ist:

$$\lim_{x=+\infty} (C+x-y) = \Delta + C.$$

Haben wir also das Brom in genügend grosser Anfangskonzentration angewandt, so wird sich bei grossen Werten von x die Grösse $C+x-y$, d. h. die Konzentration des Aldehyds nur mehr unmerklich ändern und kann praktisch der Konstante $\Delta + C$ gleichgesetzt werden. Den Zusammenhang dieser Konstante mit den übrigen Konstanten des Problems können wir zufolge der Definitionsgleichung:

$$\Delta = \frac{A}{\varkappa} - C$$

auch so ausdrücken:

$$\varkappa = \frac{A}{C+\Delta} = \frac{k}{k_1}. \tag{Id}$$

Alles zusammengefasst: Sobald die Konzentration des Aldehyds den Wert $C+\Delta$ erreicht, der zur Konzentration des Alkohols gerade in demselben Verhältnisse steht wie die Reaktionsgeschwindigkeit des Aldehyds zu derjenigen des Alkohols, so schreiten die zwei Reaktionen weiter mit gleicher Geschwindigkeit vorwärts, infolgedessen bei gleicher Zeitdauer ebensoviel Alkohol zu Aldehyd wird, als sich Aldehyd zu Essigsäure oxydiert.

Um nun durch Benutzung der Gleichung (Id) den Wert des Geschwindigkeitsverhältnisses $\varkappa$ berechnen zu können, liess ich das Brom auf Alkohol mit 0·860 Molgehalt in einer ungefähr $^1/_{20}$-norm. und auf Alkohol mit 0·344 Mol. in einer etwa $^1/_{10}$-norm. Anfangskonzentration einwirken. Der zur Bereitung des Reaktionsgemisches gebrauchte absolute Alkohol hatte einen Aldehydgehalt von 0·028 Mol. Nach dem Verlauf der Reaktion, zu der in beiden Fällen 24 Stunden genügten, fand ich, dass der gesamte Aldehydgehalt im ersten Falle 0·00418, im

zweiten Falle 0·00168 Mol. betrug (während der Endwert des x im ersten Falle gleich 0·051, im zweiten Falle gleich 0·0080 war).

Auf Grund der eben angeführten Daten folgt, dass der Wert des Geschwindigkeitsverhältnisses:

$$\frac{0{\cdot}860}{0{\cdot}00417} = 206$$

und:

$$\frac{0{\cdot}344}{0{\cdot}00168} = 205$$

ist. Diese aus zwei verschiedenen Versuchen gewonnenen, beinahe identischen Werte sind schon an sich wichtige Beweise dafür, dass die weiter oben erörterte Hypothese richtig ist, und es ist nun bloss eine

Die seit der ersten Titration verflossene Zeit in Minuten $t - t_0$	Die zu 20 ccm der Lösung verbrauchten ccm einer $^1/_{20}$-n. Thiosulfatlösung T'	Die verbrauchten ccm des $^1/_{20}$ n. Barytwassers bei Titrierung von 20 ccm der Lösung S'	Die zur Aldehydbildung verbrauchte Brommenge in Molen pro Liter x	Die zur Essigsäurebildung verbrauchte Brommenge in Molen pro Liter. Gefundener Wert des y	Berechnete Menge der Essigsäure. Berechneter Wert des y

Tabelle 34.

$A = 0{\cdot}860$. $C = 0{\cdot}00150$.

$t - t_0$	T'	S'	x	y (gef.)	y (ber.)
0	20·57	0·23	—	—	—
20	17·60	3·70	0·00245	0·00125	0·00125
40	14·93	6·90	0·0045	0·0026	0·0027
60	12·70	9·75	0·0059	0·0041	0·0039
100	9·38	13·80	0·0080	0·0059	0·0057
180	5·47	18·65	0·0106	0·0083	0·0081
301	2·52	22·39	0·0124	0·0101	0·0099

Tabelle 35.

$A = 0{\cdot}860$. $C = 0{\cdot}00150$.

$t - t_0$	T'	S'	x	y (gef.)	y (ber.)
0	10·50	0·20	—	—	—
40	7·82	3·33	0·00222	0·00112	0·00110
60	6·62	4·76	0·00325	0·00170	0·00178
100	4·86	6·91	0·00438	0·00268	0·00261
140	3·54	8·50	0·00535	0·00335	0·00338
180	2·60	9·64	0·00602	0·00385	0·00394
310	1·00	11·64	0·00702	0·00485	0·00480

Tabelle 36.

$A = 0{\cdot}344$. $C = 0{\cdot}00056$.

$t - t_0$	T'	S'	x	y (gef.)	y (ber.)
0	9·70	0·12	—	—	—
40	8·55	1·44	0·00100	0·00042	0·00049
60	7·95	2·17	0·00142	0·00072	0·00078
120	6·36	4·15	0·00245	0·00172	0·00160
180	5·06	5·75	0·00332	0·00248	0·00234
300	3·23	7·95	0·00468	0·00340	0·00363
360	2·64	8·70	0·00502	0·00380	0·00396

kleine Korrektion notwendig, um auf Grund des obigen Wertes zum genauen Wert des Geschwindigkeitsverhältnisses zu kommen. In beiden Fällen war nämlich der Endwert des x noch nicht so gross, dass man $e^{-\frac{\varkappa}{A}x}$ mit einem nicht in Betracht kommenden Fehler neben 1 als Subtrahend vernachlässigen hätte können. Um die aus diesem Grunde notwendige Korrektion nicht ausser acht zu lassen, müssen wir — wie dies eine einfache Berechnung zeigt — von dem oben gefundenen Wert des Geschwindigkeitsverhältnisses rund 2% abziehen, und so wird der nun jetzt endgültige annehmbare Wert des Geschwindigkeitsverhältnisses:

$$\varkappa = 202.$$

Um die Richtigkeit der Gleichung (Ia), die sich auf den Zusammenhang zwischen x und y bezieht, näher zu untersuchen, bestimmte ich, unter Veränderung der Werte der in der Gleichung vorkommenden Parameter A und C, sowie bei verschiedenen Anfangskonzentrationen, den Wert des x und y bei laufender Zeit. In vorstehenden Tabellen 34 bis 36 sind die Ergebnisse und Berechnungen zusammengestellt.

Wie aus den letzten zwei Kolumnen der Tabellen hervorgeht, stimmt die berechnete und die durch den Versuch erhaltene Essigsäuremenge genügend überein, besonders wenn wir in Betracht ziehen, dass der beim Titrieren von Brom und Säure gemachte Fehler bei der Berechnung des x und y mehrfach zur Geltung gelangt.

Für das folgende Differentialgleichungssystem, welches den zeitlichen Verlauf der Reaktion für den Fall bestimmt, wenn der Dissociationsgrad des Bromes (β) durch x und y ausgedrückt ist:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 A \left\{ \frac{-[2B + K - 3(B - x - y)]}{2} + \frac{\sqrt{2B + K - 3(B - x - y) + 4K(B - x - y)}}{2} \right\},$$

$$\frac{dy}{dt} = k(C + x - y) \left\{ \frac{-[2B + K - 3(B - x - y)]}{2} + \frac{\sqrt{2B + K - 3(B - x - y) + 4K(B - x - y)}}{2} \right\},$$

haben wir auf diese Weise den zwischen x und y allein bestehenden Zusammenhang als tatsächlich gültig erwiesen; es bleibt noch übrig, den zwischen der Zeit als unabhängiger Veränderlichen und irgend einer der Grössen x und y bestehenden funktionalen Zusammenhang festzustellen. Es würde die Lösung dieses Problems, da der unser Differentalgleichungssystem befriedigende Zusammenhang:

$$y = x + \left(\frac{A}{\varkappa} - C\right) e^{-\frac{\varkappa}{A} x} - \left(\frac{A}{\varkappa} - C\right)$$

zwischen den x und y bekannt ist, nicht mit höhern mathematischen Schwierigkeiten verbunden sein. Wenn wir nämlich in der zweiten Differentialgleichung des Systems den durch obigen Zusammenhang in expliziter Form gegebenen Wert von y einfach einsetzen, so wäre — da in der so entstehenden Differentialgleichung x und t separiert sind — die Lösung desselben durch eine Quadratur möglich. Die Quadratur ist aber in diesem Falle mit Hilfe von elementaren Funktionen im allgemeinen nicht ausführbar; durch eine experimentell leicht erfüllbare Bedingung kann man aber erreichen, dass die obige transzendente Gleichung die Form einer einfachen algebraischen Gleichung annimmt. Wenn nämlich die Bedingung:

$$C = \frac{A}{\varkappa}$$

erfüllt ist, d. h. wenn wir die Anfangskonzentration des Aldehydes so wählen, dass die Konzentration des Alkohols genau $\varkappa$ mal grösser sei, so ist:

(A) $$y = x,$$

und so geht unser letztes Differentialgleichungssystem in die Form über:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 A \left\{ \frac{-\{2B+K-3[B-(x+y)]\}}{2} + \frac{\sqrt{2B+K-3[B-(x+y)+4K[B-(x+y])}}{2} \right\},$$

$$\frac{dy}{dt} = k \cdot \frac{A}{\varkappa} \cdot \left\{ \frac{-\{2B+K-3[B-(x+y)]\}}{2} + \frac{\sqrt{2B+K-3[B-(x+y)]+4K[B-(x+y)]}}{2} \right\}.$$

Ziehen wir in Betracht, dass:

$$\varkappa = \frac{k}{k_1}$$

und summieren die auf derselben Seite stehenden Teile, so gewinnen wir:

$$\frac{d(x+y)}{dt} = 2k_1 A \cdot \left\{ \frac{-\{2B+K-3[B-(x+y)]\}}{2} + \frac{\sqrt{2B+K-3[B-(x+y)]+4K[B-(x+y)]}}{2} \right\},$$

und wenn wir zur Abkürzung die Zahl sämtlicher umgewandelten Brommole mit z bezeichnen:

$$x + y = z,$$

so nimmt die obige Differentialgleichung die folgende einfache Form an:

$$\frac{dz}{dt} = 2k_1 A \left\{ \frac{-[2B + K - 3(B - z)]}{2} + \frac{\sqrt{2B + K - 3(B - z) + 4K(B - z)}}{2} \right\}.$$

Die Integration dieser Differentialgleichung ergibt:

$$\frac{2B + K}{K} \mathrm{l}.\frac{c_0}{c} - \frac{2B + {}^2/_3 K}{K} \mathrm{l}.\frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}} - \frac{2B + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}} = 2k_1 A(t - t_0),$$

wo.

$$c_0 = \frac{-[2B + K - 3(B - z_0)] + \sqrt{2B + K - 3(B - z_0) + 4K(B - z_0)}}{2},$$

und:

$$c = \frac{-[2B + K - 3(B - z)] + \sqrt{2B + K - 3(B - z) + 4K(B - z_0)}}{2}.$$

In der folgenden Tabelle stelle ich nun die Versuchsergebnisse zusammen, welche sich auf die Einwirkung des Broms auf 0·860 Mole Alkohol bei der Anwesenheit von 0·00427 Molen Aldehyd beziehen, oder mit andern Worten, für den Fall, dass die Bedingung:

$$C = \frac{A}{x}$$

erfüllt worden ist. Die Daten der Tabelle beweisen, wie wir uns durch Vergleichung der in den letzten zwei Kolumnen ersichtlichen Werte überzeugen können, dass in derselben Zeit genau soviel Aldehyd entstanden ist, als wieviel sich zu Essigsäure oxydiert hat.

Es kommt hier, ausserdem, dass bei der Einwirkung des Broms auf Alkohol Aldehyd, auf Aldehyd Essigsäure entsteht — worauf schon meine frühern durch Analyse gewonnenen Daten hinwiesen (siehe S. 732) — noch eine dritte, wahrscheinlich auf die doppelten Molekeln ausgeübte, mit Bildung von Äthylacetat einhergehende Einwirkung von Brom zur Geltung:

$$(C_2H_5OH) + 2\,Br_2 \rightarrow C_2H_3O_2 - C_2H_5 + 4\,HBr.$$

Tabelle 37.

Die seit der ersten Titrierung verflossene Zeit in Minuten $t - t_0$	Die auf 20 ccm der Lösung verbrauchten ccm einer $^1/_{20}$-norm. Thiosulfatlösung T'	Die auf 20 ccm der Mischung bei der Titrierung verbrauchten ccm Barytwasser S'	Menge des unter Bildung von Aldehyd umgewandelten Brom in Molen x	Unter Entstehung von Essigsäure umgewandelte Menge Brom in Molen y
0	21·01	0·25	—	—
18	17·71	4·30	0·0019	0·0022
38	14·90	7·85	0·0039	0·0038
58	12·60	10·72	0·0053	0·0051
98	9·32	14·87	0·0073	0·0076
248	3·47	22·25	0·0108	0·0111
368	1·73	24·45	0·0118	0·0123

Trotzdem es infolge der genügenden Übereinstimmung der zwei letzten Kolumnen der vorigen Tabelle evident ist, dass diese Reaktion nur eine untergeordnete Bedeutung hat, fand ich es für notwendig, im Anschluss an den eben beschriebenen Versuch, nach der Beendigung der Einwirkung die gebildete Menge Esters durch Verseifung mittels Barytwassers auch direkt zu bestimmen.

Die durch die in 50 ccm des Reaktionsgemisches enthaltene Estermenge in Anspruch genommene Menge des $^1/_{20}$-norm. Barytwassers machte 0·58 ccm aus, hingegen entsprachen dem aus der ganzen Brommenge gebildeten Bromwasserstoff 53·4 ccm Barytwasser. Da im Sinne der obigen Reaktionsgleichung mit der Bildung von vier Molen Bromwasserstoff jene eines Mols Äthylacetat einhergeht, so folgt aus den eben angeführten Daten, dass bei einem Alkoholgehalt von 5 Vol.-% 4·5 % des Broms zur Esterbildung verbraucht werden.

Auch die Gleichung (B), zu der die Theorie im Falle:

$$\frac{A}{C} = \varkappa$$

führte, wurde also durch die Versuchsdaten gerechtfertigt, wie dies die Konstanz der aus diesen Daten berechneten und aus der letzten Kolumne der Tabelle 38 ersichtlichen Werte zeigen.

Bei der Berechnung des in der letzten Kolumne der Tabelle sichtbaren Wertes benutzte ich als Dissociationskonstante des Wasserstofftribromids:

$$K = 0{\cdot}065,$$

welchen Wert ich auf kinetischem Wege, nämlich beim Studium der Umwandlung des Broms und Acetaldehyds in stark verdünnter Lösung[1])

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 48, 63 (1904).

Tabelle 38.

Die seit der ersten Titrierung vergangene Zeit in Minuten $t - t_0$	Die verbrauchten ccm einer $^1/_{20}$-n. Thiosulfatlösung auf 20 ccm der Mischung T'	Die gesamte Bromkonzentration in Molen pro Liter $\frac{T}{2}$	Die Konzentration des aktiven Brom in Molen pro Liter c	$2k_1A$
0	17·71	0·02213	0·02060	—
20	14·90	0·01862	0·01597	0·00977
40	12·60	0·01575	0·01262	0·00990
80	9·32	0·01165	0·00850	0·00980
230	3·47	0·00433	0·00270	0·00993
320	1·73	0·00216	0·00125	0·00994
			Mittelwert	0·00989

gewann, und der mit dem von Boericke[1]) mittels anderer Methoden neuerdings gefundenen:

$$K = 0{\cdot}0635$$

Wert recht gut übereinstimmt.

Der Mittelwert der in der letzten Kolumne der 38. Tabelle befindlichen Werte ist:

$$2\,K_1A = 0{\cdot}00989.$$

Da $A = 0{\cdot}860$ ist, so erhalten wir hieraus für die Reaktionsgeschwindigkeit der Einwirkung des Broms auf Alkohol unter Bildung von Aldehyd den folgenden Wert:

$$k_1 = 0{\cdot}00575.$$

Da bereits bekannt, dass:

$$\varkappa = \frac{k}{k_1} = 202,$$

so folgt hieraus:

$$k = 1{\cdot}16.$$

Dieser Wert von k stimmt gut mit einem früher gefundenen überein, nämlich mit demjenigen, den ich erhielt, als ich zur Berechnung der in Rede stehenden Geschwindigkeitskonstante die Werte benutzte, die sich bei dem Studium des zeitlichen Verlaufes der Einwirkung des Broms bloss auf Aldehyd allein (und nicht, wie jetzt bei der gleichzeitigen Einwirkung des Broms auf Alkohol und Aldehyd) ergaben. Der vorerst erwähnte Wert war nämlich:

$$k = 1{\cdot}20.$$

Diese Übereinstimmung ist gleichfalls ein wichtiger Beweis, dass die für den zeitlichen Verlauf der Reaktion aufgestellte Theorie der Wirklichkeit entspricht.

[1]) Z. f. Elektroch. **11,** 65 (1905).

Wenn wir ausser der Erfüllung des in der Gleichung:

$$k_1 A = k C \qquad (\alpha)$$

zum Ausdruck gelangenden Zusammenhanges auch noch dafür sorgen, dass das Brom bei einer so niedrigen Anfangskonzentration wirke, dass die beim Titrieren gefundene Gesamtmenge des Broms mit dem in Form von Br_2-Molekeln vorhandenen aktiven Brom als praktisch gleich betrachtet werden kann, wird das den zeitlichen Verlauf der Reaktion ausdrückende Gesetz noch einfacher. Die Bedingung, unter welcher dies der Fall ist, geht bei einer Anfangskonzentration des Broms von 0·005 Mol (mit einem Fehler unter 5%) in Erfüllung, worüber wir uns leicht durch eine einfache Rechnung überzeugen können. Da weiter in diesem Falle als Folge der Gleichung (α):

$$y = x$$

und:

$$\beta = 1$$

ist, wird unser Differentialgleichungssystem (1) und (2) (S. 737) zu folgendem einfachen System:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} = k_1 A [B - (x + y)],$$

woraus:

$$\frac{d(x+y)}{dt} = 2kA[B - (x + y)],$$

oder, wenn wir der Kürze wegen schreiben:

$$x + y = z,$$

$$\frac{dz}{dt} = 2k_1 A(B - z).$$

Die Integration der letzten sehr einfachen Differentialgleichung ergibt:

$$\frac{1}{t - t_0} \, \mathrm{l} \cdot \frac{B - z_0}{B - z} = 2k_1 A.$$

Da sich die bei der auf jodometrischem Wege durch Titrierung des Bromgehaltes in gleichen Teilen der Reaktionsmischung gefundenen (T') Daten von der rationell ausgedrückten Bromkonzentration bloss durch einen konstanten Proportionalitätsfaktor unterscheiden:

$$\frac{B - z}{T'} = \text{Konst.},$$

sind wir berechtigt, an Stelle der rationell ausgedrückten Bromkonzentration, die bei der Titrierung unmittelbar gefundenen Werte zu schreiben. Wenn wir nun noch statt der natürlichen Logarithmen die Briggsschen benutzen, so folgt als Ausdruck der Theorie, dass:

$$\frac{1}{t-t_0}\log_{10}\frac{T_0'}{T'} = \text{Konst.},$$

d. h., dass die Umwandlung nach dem monomolekularen Typus ablaufen muss, sobald die Anfangskonzentration des Alkohols und Aldehyds dem umgekehrten Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten gleichgesetzt wird, und wenn ausserdem das Brom in einer so niedrigen Konzentration einwirkt, bei welcher die Gesamtkonzentration und die Konzentration des aktiven Broms praktisch gleichgesetzt werden kann. Wie aus den letzten Kolumnen der folgenden zwei Tabellen ersichtlich ist, bestätigen die Versuchsdaten diese Folgerungen der Theorie.

Die seit der ersten Titrierung verflossene Zeit in Minuten $t-t_0$	Die verbrauchten ccm einer $^1/_{20}$-norm. Thiosulfatlösung auf 20 ccm der Mischung T'	$\frac{1}{t-t_0}\log_{10}\frac{T_0'}{T'}$
Tabelle 39.		
$A = 0{\cdot}860$	$B = 0{\cdot}00523$	$C = 0{\cdot}00427$
0	16·60	—
30	12·60	0·00400
70	8·77	0·00399
110	5·96	0·00404
130	5·03	0·00399
240	1·87	0·00395
		Mittelwert 0·00400
Tabelle 40.		
$A = 0{\cdot}430$	$B = 0{\cdot}00515$	$C = 0{\cdot}00213$
0	20·58	—
90	13·65	0·00198
170	9·27	0·00204
200	7·95	0·00206
310	4·59	0·00210
440	2·45	0·00210
		Mittelwert 0·00205

IV. Kapitel.

Überblick und allgemeine Folgerungen.

Zur Erleichterung des Überblickes stelle ich die Ergebnisse meiner Messungen, die sich auf verschiedene Reaktionsmedien beziehenden Gleichgewichtskonstanten und Geschwindigkeitswerte, in der unten folgenden Tabelle zusammen. Ausserdem teile ich in der zweiten und dritten Kolumne der Tabelle auch die Dielektrizitätskonstante und die innere Reibung[1]) eines jeden Reaktionsmediums mit, da auf Grund der bisherigen Untersuchungen zwischen diesen physikalischen Eigenschaften und der Reaktionsgeschwindigkeit ein Zusammenhang zu folgern ist.

[1]) Die Daten entnehme ich aus Landolts „Tabellen“.

Tabelle 41.

Chemische Formel des Reaktionsmediums	Dielektrizitätskonstante (20°). Beim Wasser nach *Turner*, bei den andern drei Medien auf Grund der Messungen des Verfassers	Auf Wasser von 0° als Einheit bezogene innere Reibung (25°)	Dissociationskonstante des Wasserstofftribromids (25°) K	Dissociationskonstante des Alkohols (25°) K_a	Geschwindigkeit der zwischen den einfachen (hydratisierten) Alkohol- und den Brommolekeln verlaufenden Einwirkung (25°) k_1	Geschwindigkeit der zwischen den doppelten Alkohol- und den Brommolekeln verlaufenden Einwirkung (20°) k_2
H_2O	81·2	49·9	0·0655	sehr gross	0·00575	—
CCl_4	2·246	52	0·0051	0·521	—	0·00420
CS_2	2·64	19·7	0·0036	1·225	—	0·00922
C_6H_5Br	5·66	63	0·00265	2·49	—	0·0300

Aus diesen Daten geht vor allem hervor, dass es kaum zu bezweifeln ist, dass, wenn wir als Ausdruck der Konzentration die gewöhnlich gebrauchte Volumenkonzentration benutzen (obwohl das Reaktionsmedium eine Änderung erleidet), zwischen der auf diese Weise ausgedrückten Gleichgewichtskonstante und der Reaktionsgeschwindigkeit und der Dielektrizitätskonstante des betreffenden Mediums ein gewisser Parallelismus besteht. So, wenn wir vom Wasser zu den organischen Lösungsmitteln übergehen, entspricht der sich im Wert der Dielektrizitätskonstante zeigende grosse Sprung (aus 81 wird 5·7 oder noch weniger) einer in der Dissociationskonstante eintretenden, gleichfalls sehr grossen Änderung (sie fällt im Wert von 0·065 auf 0·0051 oder noch tiefer). Ändert sich die Dielektrizitätskonstante, wie bei den drei organischen Flüssigkeiten, nicht sehr bedeutend, so variiert in den erwähnten organischen Lösungsmitteln — von dem einen zum andern übergehend — auch die Dissociationskonstante des Wasserstofftribromids nicht sehr.

Die Dissociationskonstante des Alkohols schreitet noch ausgesprochener parallel mit der Dielektrizitätskonstante des Mediums. Den Zahlenwert der Dissociationskonstante des Alkohols (wenn das Reaktionsmedium Wasser ist) konnte ich zwar nicht bestimmen, aber der Umstand, dass der Alkohol bei 5 Vol.-% (0·85 Mol.) Gehalt im Wasser als praktisch aus lauter einfachen Molekeln bestehend betrachtet werden konnte, weist zweifelsohne darauf hin, dass die Dissociationskonstante des Alkohols, wenn das Reaktionsmedium Wasser ist, um vieles grösser ist als der bezüglich des Monobrombenzols gefundene Wert, in welchem der Alkohol (bei einem Gehalt von 5%) schon zu 30% associiert ist.

Dies nicht ausser acht gelassen, zeigt die Dielektrizitätskonstante in den folgenden vier Reaktionsmedien: Wasser, Monobrombenzol, Schwefelkohlenstoff, Kohlenstofftetrachlorid die folgenden Werte:

81·2, 5·66, 2·64, 2·25

während die Dissociationskonstante des Alkohols in denselben Medien ist:

sehr gross, 2·94, 1·225, 0·521,

und deshalb können wir die Regel aussprechen, dass sich der Alkohol (bei derselben Volumenkonzentration) um so mehr in dem in einfache Molekeln zerfallenen Zustande befindet, je grösser die Dielektrizitätskonstante des betreffenden Lösungsmittels ist.

Weiter ist auch durch den Vergleich der aus der zweiten und letzten Kolumne der Tabelle 41 ersichtlichen Werte ein Parallelismus zwischen der Dielektrizitätskonstante des Mediums und der Reaktionsgeschwindigkeit zu konstatieren.

Zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der innern Reibung finden wir bei dieser Reaktion keinen Zusammenhang, denn während beim Monobrombenzol die innere Reibung und Reaktionsgeschwindigkeit am grössten ist, zeigt sich bei den andern zwei Lösungsmitteln, dass, sobald die innere Reibung kleiner, die Reaktionsgeschwindigkeit grösser ist. So ist beim Schwefelkohlenstoff mit geringer innerer Reibung die Reaktionsgeschwindigkeit grösser als wie beim Kohlenstofftetrachlorid, bei dem (im Verhältnis zu der beim Schwefelkohlenstoff) die innere Reibung grösser ist.

Wie aus den letzten zwei Kolumnen der genannten Tabelle ersichtlich ist, finden wir keinen grossen Unterschied zwischen der Geschwindigkeit, mit welcher das Brom mit den einfachen und jener andern, mit welcher es mit doppelten Alkoholmolekeln in Wirkung tritt. Dennoch verlief die Reaktion in den organischen Lösungsmitteln mit einem solchen Mechanismus, in welchem die einfachen Molekeln keine Rolle erhielten, obwohl die Konzentration derselben mindestens so gross war, wie jene der doppelten Molekeln, meistens sogar noch grösser. Die Erklärung kann nur darin zu finden sein, dass wir annehmen, dass das Brom in Wasser eigentlich nicht die einfachen C_2H_5OH-Molekeln angreift, sondern die hydratisierten und infolgedessen aktivierten Alkoholmolekeln:

$$C_2H_5OH + nH_2O \rightleftarrows C_2H_5OHnH_2O;$$

da sich aber solche Molekeln in organischen Lösungen nicht bilden können, unterblieb auch die entsprechende Wirkung.

Vom theoretischen Standpunkte aus kann man die als Ausdruck der aktiven Masse gewöhnlich gebrauchte Bezeichnung der Konzentration, die sogenannte Volumen- oder Raumkonzentration, nur dann als rationell betrachten, solange das Reaktionsmedium (das flüssige oder feste Lösungsmittel) dasselbe bleibt. Sobald wir auf ein anderes Lö-

sungsmittel (Reaktionsmedium) übergehen, erleidet der Proportionalitätsfaktor, der mit der Konzentration multipliziert das Mass der aktiven Masse gibt, eine Änderung[1]), so dass wir die Konzentration an sich nicht als ein solches Mass der aktiven Masse betrachten können, nach dessen Kenntnis die auf verschiedene Lösungsmittel berechneten Reaktionsgeschwindigkeitswerte untereinander direkt vergleichbar wären. Zuerst wies van 't Hoff[2]) darauf hin, wie wir zu solchen Konzentrationswerten kommen können, die der aktiven Masse der reagierenden Molekeln in verschiedenen Lösungsmitteln gleich anzunehmen sind. Zu diesem Zwecke setzen wir an Stelle der als Volumenkonzentration definierten Konzentration die sogenannte Gleichgewichtskonzentration, zu deren Berechnung wir die für die verschiedenen Lösungsmittel gültigen Verteilungskoeffizienten (oder bei schwerlöslichen Stoffen die Löslichkeit) der reagierenden Molekeln kennen müssen.

Um den Verteilungskoeffizienten der einfachen und doppelten Äthylalkoholmolekeln zwischen Wasser und den drei organischen Lösungsmitteln berechnen zu können, musste vor allem die Konzentration des Alkohols für den Fall des Gleichgewichtes, erstens in der wässerigen Phase, zweitens in der mit derselben nicht mischbaren, d. h. unter derselben befindlichen Phase bestimmt werden.

Bedeute a die Gesamtkonzentration des Alkohols (in Molen pro Liter) im Wasser, A in einem andern, sich mit Wasser nicht mischenden Lösungsmittel, bedeute ferner a_1 und a_2 die Konzentration der einfachen, bzw. der doppelten Molekeln in der wässerigen, A_1 und A_2 in der andern flüssigen Phase, so müssen, vorausgesetzt, dass sich die zwei Phasen im Verteilungsgleichgewicht befinden, gleichzeitig die vier folgenden Gleichungen bestehen:

$$k_a a_2 = a_1^2, \qquad K_a A_2 = A_1^2,$$

$$\frac{A_1}{a_1} = \gamma_1, \qquad \frac{A_2}{a_2} = \gamma_2,$$

in welchen zwei letzten γ_1 der sich auf die einfachen, γ_2 der sich auf die doppelten Molekeln beziehende Verteilungskoeffizient ist. Da in den untereinander ins Gleichgewicht gebrachten Phasen experimentell nur die gesamte (die auf Wasser beziehentlich mit a, auf die andere Phase mit A zu bezeichnende) Alkoholkonzentration bestimmbar ist, welche in einem wohlbekannten Zusammenhange mit der Konzentration der einfachen und der doppelten Molekeln steht:

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie. II. Aufl. Bd. II, Tabelle 2, 1, 597.
[2]) Vorlesungen über allgem. und physikal. Chemie. Heft 218—221.

$$a_1 + 2a_2 = a, \qquad A_1 + 2A_2 = A,$$

so muss man, um die in den vier obigen Gleichungen auftretenden acht unbekannten (a_1, a_2, A_1, A_2, γ_1, γ_2, k, K) Werte bestimmen zu können, auch die letzten zwei einfachen linearen Beziehungen berücksichtigen, wodurch uns nun zur Lösung des Problems sechs Gleichungen zur Verfügung stehen. Weil diese sechs Gleichungen auch dann gültig sind, wenn sich a und A (innerhalb gewisser ziemlich weiten Grenzen) ändert (in welchem Falle bloss der Wert a_1 und a_2, weiter A_1 und A_2 eine Änderung erfährt, während γ_1 und γ_2 wie auch k und K ihre frühern Werte behalten), so genügt es vom mathematischen Standpunkte, wenn wir zwei dem Verteilungsgleichgewicht entsprechende zusammengehörige Wertpaare (a und A) experimentell bestimmen, um dann den Wert der vier Konstanten (γ_1, γ_2, k und K) berechnen zu können. Es stehen uns dann ebensoviele Gleichungen zur Verfügung, als die Zahl der Unbekannten ist, nämlich $8 + 4 = 12$.

Auf Grund der Erfahrungstatsache, dass sich der absolute Alkohol mit den hier in Rede stehenden drei organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischt, sich also in denselben sehr gut löst, hätte man erwarten können, dass der Verteilungskoeffizient des Alkohols nicht weit von der Einheit entfernt ist. Doch zeigten schon die ersten zur Orientierung gemachten Messungen, dass dem in der Wirklichkeit nicht so ist, sondern dass sich der Alkohol im Wasser verhältnismässig viel besser löst als in den genannten organischen Lösungsmitteln. Deshalb musste ich auch den Alkohol in Wasser immer in einer ziemlich hohen Konzentration verwenden, damit in der andern mit der wässerigen Lösung im Verteilungsgleichgewicht befindlichen Phase die Konzentration eine solche sei, deren genaue Bestimmung noch möglich ist. Wenn z. B. die Konzentration des Alkohols in Wasser nahezu ein Mol pro Liter war, so betrug in der mit dieser im Gleichgewicht stehenden Schwefelkohlenstoffphase die Konzentration des Alkohols nur den $^1/_{70}$ Teil derselben.

Zur quantitativen Bestimmung des Alkohols benutzte ich die Methode, die ich eben aus dem Grunde ausarbeitete[1]), weil es mit den gebräuchlichen Methoden, so geringe Alkoholmengen, als hier in Betracht kommen, zu bestimmen nicht möglich war. Bezüglich der Details dieser Methode verweise ich auf die zitierte Arbeit und teile hier nur so viel mit, dass die Methode darauf gegründet ist, dass Brom im Überschuss bei 80° (sogar in sehr verdünnter wässeriger Lösung) den Alkohol binnen zwei

[1]) Mathematische und naturwissenschaftliche Berichte aus Ungarn **23**, 35 (1905).

Stunden zu Essigsäure oxydiert, und dass aus der Menge des entstandenen Bromwasserstoffes die Menge des Äthylalkohols berechenbar ist, (da 4 Mol Bromwasserstoff 1 Mol Alkohol entsprechen).

Um die Alkoholkonzentration in einer mit Wasser nicht mischbaren Phase zu bestimmen, entnahm ich der letztern mit der Pipette 20 cm, schüttelte den darin gelösten Alkohol mit 40 cm Wasser aus, gab 10 cm dieser wässerigen Lösung in einen Kolben, und nachdem dieselbe auf nahezu 100 ccm verdünnt worden, pipettierte ich zur Oxydation des Alkohols 0·3 ccm Brom hinzu. Bei dieser Methode gelangen natürlich auch die Spuren des betreffenden organischen Lösungsmittels (Schwefelkohlenstoff) in das zum Ausschütteln des Alkohols angewandte Wasser. Dies kann einen Fehler verursachen, wenn das Brom bei der genannten Temperatur von 80° nicht nur den Alkohol zu Essigsäure oxydiert, sondern in der verdünnten wässerigen Lösung auch die genannten organischen Verbindungen angreift. Wie ich mich durch besondere Versuche überzeugen konnte, ist dies beim Schwefelkohlenstoff auch der Fall, hingegen verursacht dieser Umstand bei den andern zwei Lösungsmitteln (bei dem Kohlenstofftetrachlorid und Monobrombenzol) keinen besondern Fehler. Aus diesem Grunde entfernte ich, bei den bezüglich des Schwefelkohlenstoffes gemachten Alkoholbestimmungen, zuerst das Kohlenstoffdisulfid und löste erst dann die zur Oxydation des Alkohols dienende Brommenge von 0·3 ccm auf. Die Entfernung des Kohlenstoffdisulfides geschah einfach durch Aufkochen. Um dabei einem Alkoholverlust vorzubeugen, verwandte ich auf die genannte Arbeit bloss so viel Zeit, als sich zur gänzlichen Verflüchtigung des Kohlenstoffdisulfides als notwendig erwies. Dieser Vorgang dauerte 7 Minuten (in einem Kolben von 100 ccm, bei einer Wassermenge von 90 ccm, zu welcher ich eine Messerspitze reines, grobes Bimssteinpulver gab); 5 Minuten vergingen, bis die Flüssigkeit aufkochte, und 2 Minuten hindurch liess ich sie lebhaft kochen. Bei diesem Verfahren verkochte vom Wasser weniger als 0·5 ccm, und da der Alkoholgehalt sehr gering war, nämlich weniger als 0·01 % betrug, so trat im Alkoholgehalt durch das Aufkochen auch kein in Betracht kommender Verlust ein.

Um das Verteilungsgleichgewicht zwischen den zwei Phasen sicher zu erreichen, liess ich dieselben, in einem auf 25° eingestellten Thermostat in Kolben mit eingeschliffenem Stöpsel, den Inhalt tagsüber alle halben Stunden stark aufschüttelnd, 24 Stunden lang in gegenseitiger Berührung.

Die beim Studium des Verteilungsgleichgewichtes des Alkohols

erhaltenen Daten und die aus denselben berechneten Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 42.

Die chemische Formel der mit der wässerigen Phase im Verteilungsgleichgewicht stehenden organischen Phase	In welcher Verdünnung der wässerigen Phase ist in 20 ccm der Alkoholgehalt bestimmt worden	Die durch 20 ccm der nach den Angaben der vorigen Rubrik verdünnten wässerigen Phase verbrauchten ccm einer $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lösung	Alkoholkonzentration in Molen in der wässerigen Phase	Die der in 5 ccm des organischen Lösungsmittels enthaltenen Alkoholmenge entsprechenden ccm einer $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lösung	Alkoholkonzentration in Molen pro Liter in der organischen Phase	Der sich auf die Gesamtalkoholkonzentration beziehende Verteilungskoeffizient $\frac{A}{a}$	Mittelwert
CCl_4	50-fach	6·50	0·406	1.94	0·0097	0·0239	0·0244
	100-fach	6·34	0.792	4 02	0·0201	0·0254	
	200-fach	5·91	1·477	7·06	0·0553	0·0239	
CS_2	50-fach	6·66	0·415	1·18	0·0059	0·0142	0·0143
	100-fach	6·42	0 802	2·21	0·0405	0 0138	
	200-fach	6·02	1·505	4·45	0·0222	0·0148	
C_6H_5Br	50-fach	6·41	0·401	3·14	0·0157	0·0392	0·0385
	100-fach	6·40	0·800	6·92	0·0296	0·0370	
	200-fach	5·90	1·480	11·66	0·0582	0·0394	

Aus der letzten Rubrik der Tabelle ist ersichtlich, dass der sich auf die Gesamtalkoholkonzentration beziehende Verteilungskoeffizient konstant ist:

$$\frac{A}{a} = \text{konst.}$$

Diese Erfahrungstatsache scheint im ersten Momente mit der Theorie im Gegensatz zu stehen, nach welcher doch die folgenden Gleichungen gültig sein müssen:

$$A_1 = \gamma_1 a_1 \quad \text{und:} \quad A_2 = \gamma_2 a_2,$$

da aber:

$$a_1 + 2a_2 = a \quad \text{und:} \quad A_1 + 2A_2 = A,$$

so folgt hieraus:

$$A_1 + 2A_2 = A = \gamma_1 a_1 + 2\gamma_2 a_2.$$

Demnach wird nur in dem Falle:

$$\gamma_1 = \gamma_2$$

die Gleichung:

$$A = \gamma_1(a_1 + 2a_2) = \gamma_1 a,$$

das heisst:

$$\frac{A}{a} = \text{konst.}$$

erfüllt sein.

Der in der letzten Gleichung ausgedrückte und durch Versuche als gültig gefundene Zusammenhang lässt sich mit der Theorie nur in dem — a priori gerade nicht sehr wahrscheinlichen — Falle vereinbaren, wenn die auf die einfachen und doppelten Molekeln bezüglichen Verteilungskoeffizienten einander gleich sind. Schenken wir aber auch den andern zwei Gleichungen — welche den zwischen der Konzentration der einfachen und doppelten Molekeln bestehenden Zusammenhang in beiden Phasen ausdrücken — Aufmerksamkeit, so können wir aus der Theorie folgern, dass bei gewissen, im gegenwärtigen Falle mit den Versuchstatsachen im vollen Einklang stehenden Bedingungen das erwähnte Verhältnis auch dann nahezu konstant sein kann, wenn die Ungleichheit:

$$\gamma_1 \neq \gamma_2$$

besteht. Angenommen nämlich, dass die Dissociationskonstante des Alkohols k_a im Wasser viel grösser ist als die Dissociationskonstante des Alkohols in einem der angewandten Lösungsmittel K_a (wie dies auch tatsächlich der Fall ist); weiters (was ebenfalls mit der Wirklichkeit im vollen Einklang steht), dass der Alkohol sich in Wasser besser löst als in den in Frage stehenden organischen Flüssigkeiten, so ist es — wenn wir bei möglichst niedern Konzentrationswerten bleiben — klar, dass der Alkohol in beiden Phasen in nahezu dissociiertem Zustande existieren muss, folglich die zweite Potenz der Konzentration der doppelten Molekeln jedenfalls zu vernachlässigen ist, wenn dieselbe neben der ersten Potenz als Summandglied auftritt.

Infolgedessen gewinnen wir aus den Gleichungen:

$$k_a a_2 = (a - 2a_2)^2 \quad \text{und:} \quad K_a A_2 = (A - 2A_2)^2$$

mit genügender Genauigkeit:

$$a_2 = \frac{a^2}{k_a + 4a} \tag{1}$$

und:

$$A_2 = \frac{A^2}{K_a + 4A}, \tag{2}$$

anderseits, wenn wir sowohl den sich auf das Verteilungsgleichgewicht beziehenden, wie den zwischen den einfachen, doppelten und sämtlichen Molekeln bestehenden einfachen linearen Zusammenhang in Betracht ziehen, können wir auch schreiben:

$$A = \gamma_1 (a - 2a_2) + 2\gamma_2 a_2,$$

$$a = \frac{1}{\gamma_1}(A - 2A_2) + 2\frac{1}{\gamma_2} A_2 \cdot$$

Wenn wir auf Grund der Gleichungen (1) und (2) in den letzten zwei Gleichungen den sich auf die doppelten Molekeln beziehenden Konzentrationswert eliminieren, erhalten wir folgende Gleichungen:

$$A = \gamma_1 a + \frac{2(\gamma_2 - \gamma_1)}{k_a + 4a} \cdot a^2,$$

$$a = \frac{1}{\gamma_1} \cdot A - \frac{2(\gamma_2 - \gamma_1)}{\gamma_1 \gamma_2 (K_a + 4A)} \cdot A_2,$$

oder diese in anderer Form geschrieben:

$$\frac{A}{a} = \gamma_1 + 2 \cdot \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{k_a + 4a} \cdot a,$$

$$\frac{a}{A} = \frac{1}{\gamma_1}\left[1 - \frac{2(\gamma_2 - \gamma_1)}{\gamma_1 \gamma_2 (K_a + 4a)} \cdot A\right],$$

aus welchen tatsächlich folgt, dass, abgesehen von geringen Korrektionsgliedern, bei den oben umschriebenen Bedingungen, die Konzentration des gesamten Alkohols in den zwei Phasen zur Zeit des Gleichgewichts in konstantem Verhältnis stehen muss.

Auf Grund des Erklärten können wir, mit geringem Fehler, den sich auf die Gesamtmenge des Alkohols beziehenden Verteilungskoeffizienten dem sich auf die einfachen Molekeln beziehenden Verteilungskoeffizienten gleich setzen und können also (mit unbeträchtlichem Fehler) schreiben:

$$\frac{A}{a} = \gamma_1.$$

Den sich auf die doppelten Molekeln beziehenden Wert des Verteilungskoeffizienten können wir aus den erhaltenen Daten nicht berechnen, weil der Wert des Verteilungskoeffizienten des Alkohols — wie aus der letzten Kolumne der Tabelle 42 ersichtlich — eine so geringe Schwankung aufweist, dass man die Berechnung des Wertes γ_2 nicht mit Sicherheit auf denselben gründen kann. Besonders erhellt dies, wenn wir bedenken, dass ja ein Teil der Schwankungen den unvermeidlichen Versuchsfehlern anzurechnen ist. Doch ist durch die Benutzung eines zuerst von van 't Hoff bewiesenen Satzes[1]) zwar nicht der absolute Zahlenwert des Verteilungskoeffizienten der doppelten Molekeln, wohl aber ein von diesem Koeffizienten — in den verschiedensten Reaktionsmedien — nur durch ein und denselben Proportionalitätsfaktor sich unterscheidender Wert zu berechnen. Dieser Satz gelangt in der folgenden Gleichung zum Ausdruck:

[1]) Vorlesungen über allgemeine und physikalische Chemie, Heft 1, 218—219.

$$\gamma_2 = \frac{k_a}{K_a}\gamma_1^2$$

und ist aus den Gleichungen:

$$A_1 = \gamma_1 a_1, \qquad A_2 = \gamma_2 a_2,$$
$$k_a a_1 = a_1^2, \qquad K_a A_2 = A_1^2$$

sehr leicht abzuleiten.

Den Verteilungskoeffizienten des Broms zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff, weiter zwischen Wasser und Kohlenstofftetrachlorid kennen wir seit Jakowkins genauen Messungen[1]). Der sich, wie es in diesem Falle notwendig, auf eine starke Verdünnung beziehende Wert des erstern ist: 79·6, des letztern 27·0. Über den Verteilungskoeffizienten des Broms zwischen Wasser und Monobrombenzol fand ich in der Literatur keine Angaben, deshalb bestimmte ich denselben selbst. Ich nahm zu meinen Messungen das Brom (in Verteilungsgleichgewicht mit der wässerigen Phase) im Brombenzol mit den folgenden Werten: 0·1, 0·05 und 0·025-normal und fand für den Verteilungskoeffizienten die respektiven Werte 78·8, 75·0 und 74·4. Von diesen Angaben ist hier die letzte zu berücksichtigen, da sie sich auf die stärkste Verdünnung bezieht (nämlich auf jene Verdünnung, in welcher beiläufig das Brom im Monobrombenzol auf den Alkohol gewirkt hat).

Um den Zusammenhang der mit Hilfe der gewöhnlichen (Volum-) Konzentration definierten und der durch Benutzung der Gleichgewichtskonzentration ausgedrückten Reaktionsgeschwindigkeit der Einwirkung des Broms auf Äthylalkohol in verschiedenen Medien ableiten zu können, bezeichnen wir mit dx die Zahl der in dem Zeitelemente dt umgewandelten Brommole, weiter bedeute A_2 und a_2 — wie bisher — die (Volum-)Konzentration der doppelten Molekeln in den betreffenden organischen Flüssigkeiten bzw. im Wasser, B und b die Konzentration des Broms. Ausserdem soll γ_2 den Verteilungskoeffizienten der doppelten Alkohol-, γ_B den der Brommolekeln zwischen Wasser und dem andern Reaktionsmedium bedeuten, so dass:

$$\frac{A_2}{a_2} = \gamma_2, \quad \frac{B}{b} = \gamma_B.$$

In dem betreffenden Lösungsmittel wird der Wert der Geschwindigkeitskonstante (k_2) nach der gewöhnlichen Definition die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_2 A_2 B \tag{I}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 758 und 759 (1895).

befriedigen. Schreiben wir in diese Gleichung an die Stelle von A_2 und B diejenigen Konzentrationswerte a_2 und b, welche in der wässerigen Phase mit den vorher genannten im Verteilungsgleichgewicht sind, so erhalten wir den mit Hilfe der Gleichgewichtskonzentration ausgedrückten Wert der Reaktionsgeschwindigkeit (χ_2) aus der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \chi_2 \cdot a_2 \cdot b,$$

oder — da der Wert der Verteilungskoeffizienten γ_2 und γ_B bekannt —,

$$\frac{dx}{dt} = \chi_2 \cdot \frac{A_2}{\gamma_2} \cdot \frac{B}{\gamma_B}. \tag{II}$$

Aus der Kombination der Gleichungen (I) und (II) folgt, dass

$$\chi_2 = k_2 \cdot \gamma_2 \cdot \gamma_B, \tag{III}$$

also, dass, um die durch die gewöhnliche Volumenkonzentration ausgedrückten Geschwindigkeitskonstantenwerte in Gleichgewichtskonzentration auszudrücken, wir dieselben einfach mit dem zwischen dem Wasser und dem betreffenden andern Medium gültigen Werte der Verteilungskoeffizienten des Broms, bzw. der Alkoholmolekeln zu muliplizieren haben. Aus den Gleichungen:

$$\frac{A_2}{\gamma_2} = a_2 \quad \text{und:} \quad \frac{B}{\gamma_B} = b$$

folgt, dass, wenn:

$$A_2 = \gamma_2 \quad \text{und:} \quad B = \gamma_B,$$

so ist:

$$a_2 = 1 \quad \text{und:} \quad b = 1,$$

d. h. der Alkohol, bzw. das Brom ist (in diesen Einheiten ausgedrückt) in verschiedenen organischen Lösungsmitteln dann mit dem Konzentrationswerte Eins vorhanden, wenn diese Lösungen mit der den Alkohol und das Brom gerade in der Volumenkonzentration vom Werte Eins enthaltenden wässerigen Lösung im Verteilungsgleichgewicht stehen; zugleich ist selbstverständlich, wenn das Reaktionsmedium das Wasser ist, einfach:

$$\chi_2 = k_1.$$

Wenn wir weiter in die obige Gleichung (III) den zwischen den Verteilungskoeffizienten der doppelten und einfachen Molekeln gefundenen Zusammenhang:

$$\gamma_2 = \frac{k_a}{K_a} \cdot \gamma_1^2,$$

einsetzen, so erhalten wir:

$$\chi_2 = k_2 \cdot \frac{k_a}{K_a} \cdot \gamma_1^2 \gamma_B.$$

In der folgenden Tabelle sind alle zu dieser Rechnung nötigen Daten in übersichtlicher Zusammenstellung zu finden, einzig die auf Wasser bezügliche Dissociationskonstante des Alkohols ausgenommen. Infolge des letzten Umstandes können wir zwar den Wert des χ_2 nicht berechnen, kommen aber betreffs der drei Reaktionsmedien zu solchen Werten, welche sich vom χ_2 bloss durch ein und denselben Proportionalitätsfaktor unterscheiden und so untereinander unmittelbar zu vergleichen sind.

Tabelle 43.

Chemische Formel des Reaktionsmediums	Wert der Geschwindigkeitskonstante ausgedrückt in Volumenkonzentration K_2	Dissociationskonstante des Alkohols K_a	Verteilungskoeffizient des Alkohols γ_A	Verteilungskoeffizient des Broms γ_B	Wert der Geschwindigkeitskonstante ausgedrückt in Gleichgewichtskonzentration $\frac{1}{k_a}\cdot\chi_2$
CCl_4	0·00420	0·521	0·0244	27·0	0·000128
CS_2	0·00922	1·225	0·0143	79·6	0·000122
C_6H_5Br	0·0300	2·49	0·0385	74·4	0·00133

Aus der letzten Kolumne dieser Tabelle ist vor allem ersichtlich, dass die durch die Gleichgewichtskonzentration ausgedrückte Reaktionsgeschwindigkeit im Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid einander gleich ist, weil die Differenz zwischen diesen zwei Werten nicht grösser ist, als sie durch unvermeidliche Versuchsfehler hervorgerufen werden kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol ist also gleich in solchen Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid, welche sich mit ein und derselben wässerigen Phase im (Verteilungs-)Gleichgewicht befinden.

Erwies sich diese Regel als allgemeingültig, so möchte dies die Grundlage zu einer solchen allgemein anwendbaren Untersuchungsmethode bilden, die uns zurzeit noch gänzlich fehlt. Diese würde die Entscheidung der hochwichtigen Frage möglich machen, ob infolge der gegenseitigen Wirkung der Molekeln des Lösungsmittels und der gelösten Molekeln, in der Lösung ein kleinerer oder grösserer Bruchteil der gelösten Molekeln in Form von, durch die Verbindung der letztern und des Lösungsmittels entstehenden, komplexen (in wässeriger Lösung s. g. hydratisierten) Molekeln besteht, und wenn ja, wie gross dieser Bruchteil ist, wie weit derselbe von den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes abhängt.

Der Umstand, dass der beim Monobrombenzol gefundene, in rationellen Einheiten ausgedrückte Wert der Geschwindigkeitskonstante, im

Vergleich zu den in den oben erwähnten Reaktionsmedien gefundenen, um vieles grösser ist, spricht scheinbar gegen die Annahme, dass wir es hier mit einer allgemein gültigen Regel zu tun haben.

Meiner Ansicht nach schliesst die genannte Tatsache nicht aus, dass die an zwei Reaktionsmedien, in Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid gefundene Übereinstimmung der Reaktionsgeschwindigkeit, sich in all den Fällen als gültig erweist, in denen sich die Molekeln des Lösungsmittels an der Reaktion tatsächlich nicht beteiligen. Beim Monobrombenzol ist der letzte Umstand gerade nicht wahrscheinlich, im Gegenteil, wir müssen annehmen, dass das Monobrombenzol sich in dem Mechanismus der Reaktion zwischen Brom- und Alkoholmolekeln auch selbst beteiligt. Darauf weist z. B. auch der Umstand hin, dass die unter Berücksichtigung des Molekularzustandes des Alkohols berechnete Geschwindigkeitskonstante keine solche Konstanz aufweist, wie die bezüglich des Schwefelkohlenstoffes und Kohlenstofftetrachlorides erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten, im Gegenteil, es ergab sich, dass die Schwankungen im Werte derselben (siehe Tabelle 29) die Versuchsfehler bei weitem übertreffen. Doch erhielt ich auch auf analytischem Wege solche Belege, welche die Anteilnahme des Monobrombenzols an der Reaktion wahrscheinlich machen. Es entstand nämlich Bromwasserstoff nicht in einer mit dem umgewandelten Brom äquivalenten Menge, wie dies beim Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelkohlenstoff der Fall war, sondern entschieden in geringerer Menge. So fand ich z. B., als das Brom bei 2 Volum-% Alkoholgehalt wirkte, und die umgewandelte Menge desselben sich als gleich 0·00242 Äquivalenten erwies, dass die Menge des entstandenen Bromwasserstoffes 0·00190 betrug; in einem andern Falle entsprach der Menge von 0·00797-norm. Brom 0·00740-norm. Bromwasserstoff. Diese Versuchsergebnisse weisen zweifelsohne darauf hin, dass zwar weder das Brom auf das Monobrombenzol, noch letzteres auf den Alkohol einwirkt, dennoch die drei Stoffe zusammen eine solche Reihe von chemischen Umwandlungen veranlassen, während deren Verlauf sich auch Bromsubstitutionsprodukte bilden. Auf diese Weise verlaufen, wenn Alkohol und Brom in Monobrombenzol aufeinander wirken, nebenbei gleichzeitig auch andere, das Brom in Anspruch nehmende chemische Reaktionen, und dies erklärt, dass die bei diesem Reaktionsmedium gefundene Reaktionsgeschwindigkeit grösser ist, als die in zwei andern Reaktionsmedien gefundene, bloss auf die gegenseitige Einwirkung des Broms und der doppelten Äthylalkoholmolekeln bezügliche Reaktionsgeschwindigkeit.

Bücherschau.

Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie. Nach der schwedischen Ausgabe bearbeitet von H. Euler. Erster Teil: Das chemische Material der Pflanzen IX + 238 S. 1908. Zweiter Teil: Die allgemeinen Gesetze des Pflanzenlebens. Dritter Teil: Die chemischen Vorgänge im Pflanzenkörper. VIII + 297 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1908—1909. Preis 6 M und 7 M.

Auch dieses vortreffliche Werk hat den Zweck, den Zusammenhang der biologischen Wissenschaften mit der Chemie, der sich in der letzten Zeit so ausserordentlich vertieft und erweitert hat, durch Erleichterung des Studiums der gemeinsamen Gebiete zu fördern. Hierbei ist der Fachwissenschaft des Autors entsprechend, die Chemie in den Vordergrund getreten, während die botanischen Einzelheiten vermöge einer besonders glücklichen Personalunion durch die Gattin desselben, deren Sonderfach die scientia amoena ist, sachgemässe Darstellung erfahren haben.

Vergegenwärtigt man sich die Aufeinanderfolge der Wissenschaft durch zunehmende Spezialisierung der behandelten Erscheinungen bei abnehmendem Umfange der entsprechenden Objekte, wie sie durch A. Comte massgebend aufgestellt worden ist, so sieht man, dass die Chemie unmittelbar an die Biologie grenzt; hierbei ist die Pflanzenbiologie als der einfachere Teil der Gesamtwissenschaft ohne jeden Zweifel anzusprechen. Es liegt also ein besonders günstiges Verhältnis vor, da wie bei Organismen sich fruchtbare Verbindungen zwischen Artverschiedenen am sichersten ergeben, wenn die sich kreuzenden Arten möglichst nahe verwandt sind. Aus dem gleichen Grunde hat ja das zunächst vorangegangene Grenzgebiet, dass zwischen Physik und Chemie vor einem Vierteljahrhundert die wohlbekannte wundervolle Entwicklung erfahren. Ein Höhepunkt der mathematischen Physik liegt allerdings um ein Jahrhundert zurück; ein zweiter aber, der mit dem Namen Maxwell verbunden ist, gehört unserer Zeit an. Und endlich ist ganz der jüngsten Zeit angehörig die Entwicklung des Grenzgebietes zwischen den beiden allgemeinsten Wissenschaften, nämlich zwischen der Logik und der Mathematik.

Der Verfasser hat seine Aufgabe in der Weise eingeteilt, die aus dem Titel ersichtlich ist. Der erste Teil enthält im wesentlichen ein Lehrbuch der organischen Chemie, nur dass die elementaren Grundlagen der Systematik als bekannt vorausgesetzt sind, und ausschliesslich solche Stoffe behandelt werden, die im Pflanzenkörper vorkommen. So zerfällt der Inhalt in die Kapitel: stickstofffreie aliphatische Verbindungen; stickstofffreie zyklische Stoffe; stickstoffhaltige Stoffe. Angehängt sind Kapitel über die Farbstoffe der Chromatophoren und des Zellsaftes; schwefelhaltige Pflanzenstoffe und die pflanzlichen Aschenbestandteile. Dem Autoren- und Sachverzeichnis ist auch noch ein Pflanzenverzeichnis angehängt, so dass man leicht ermitteln kann, in welchen Pflanzen einerseits die besondern Stoffe anzutreffen sind (im Text), und anderseits, welche besondern Stoffe in einer bestimmten Pflanze vorkommen, indem man aus dem Verzeichnis in den Text zurückgeht.

Der zweite Teil, der den Titel führt: Allgemeine Gesetze des Pflanzenlebens, ist wiederum ein entsprechendes Ausleseprodukt aus einem Lehrbuche der all-

gemeinen und physikalischen Chemie, indem aus diesem Gebiete gleichfalls nur das für das Pflanzenleben Wesentliche ausgewählt und kurz dargestellt ist. Hierbei handelt es sich keineswegs um eine bloss elementare Darstellung; vielmehr finden sich an die Mitteilung der allgemeinen Verhältnisse alsbald die neuesten Forschungen geknüpft, welche die Anwendung dieser Gesetze auf das Pflanzenleben zum Gegenstande haben. Die Kapitel sind: Gasgesetze und osmotischer Druck (Durchlässigkeit der Plasmahaut, Diffusion); Massenwirkung; elektrolytische Dissociation: Löslichkeit; Kolloide; Reaktionsgeschwindigkeit und Katalyse; die pflanzlichen Enzyme (Systematik und Wirkungsweise); Einfluss der Temperatur und des Lichtes auf chemische Reaktionen; optische Isometrie und Aktivität.

Die eigentlich biologischen Darlegungen finden sich im dritten Teile, der 200 Seiten umfasst. Er behandelt die Assimilation des Kohlenstoffes; des Stickstoffes; der Mineralstoffe; Atmung; Gärung; Aufbau von Eiweissstoffen und ihre Verwandlungen in der Pflanze; Kohlehydrate und Fette; Endprodukte des Stoffwechsel; die chemische Entwicklung einzelner Organe; die Befruchtung vom physikalischen und chemischen Gesichtspunkt; die Entstehung der organischen und organisierten Substanz.

Über die Nützlichkeit einer derartigen Arbeit braucht kein Wort gesagt zu werden; sie wird dazu beitragen, denen, welche sich ihre chemischen Anschauungen erst im Verlauf einer anderweiten Laufbahn erwerben müssen, wenn sie sich mit biologischen Problemen befassen, diese in sicherer und zuverlässiger Gestalt zu vermitteln. Und es lässt sich nicht leugnen, dass hier eine grosse Menge überflüssiger Literatur zutage gefördert worden ist, weil es eben an solchen Grundlagen gefehlt hat. Hierin wird auch unbedingt der Schwerpunkt des Werkes zu suchen sein. Denn an hervorragend neuen schöpferischen Ideen, die das überreichliche gesammelte Material zu erheblichen Förderungen der Gesamtanschauung verwenden, fehlt es, soweit der Berichterstatter sich mit den Einzelheiten bekannt gemacht hat, einigermassen. So vermisst er u. a. die fundamentale Frage und die entsprechende Antwort, warum denn die organischen Wesen gerade auf chemischer Energie aufgebaut sind, da sie doch ebensogut (auf den ersten Blick gesprochen) irgend eine andere Energieart zur Grundlage hätten nehmen können. Überhaupt sind energetische Gesichtspunkte zum Nachteil des Buches hinter den „rein chemischen", d. h. unvollständigen Betrachtungen sehr vernachlässigt geblieben, während sie doch gerade den allgemeinsten und förderlichsten Überblick über die Besonderheiten des Lebens gewähren.

Doch das ist persönlicher Denkstil, der bei verschiedenen Forschern sehr verschieden gestaltet sein darf und muss. Der Wert des Werkes in seiner konzentrierten und gewissenhaften Arbeit ist auch in der vorhandenen Gestalt so gross, dass man es als eine wirkliche, nicht nur buchhändlerische Bereicherung der Wissenschaft begrüssen darf. Seinen Zweck, die phytochemische Forschung und Lehre durch Sicherung der Grundlagen zu fördern, wird es zweifellos in weitem Umfange erreichen. *W. O.*

Die Lagerung der Atome im Raume von J. H. van 't Hoff. Dritte, umgearbeitete und vermehrte Auflage, XV + 147 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1908. Preis M. 4.50.

Zum dritten Male zieht dies bahnbrechende Werk wiederum in ganz erneuter Gestalt in die wissenschaftliche Welt hinaus und gibt Zeugnis von der

Entwicklungskraft eines einfachen und durchschlagenden Gedankens. In seiner charakteristischen Weise bemerkt der berühmte Verfasser, dass gegenwärtig seine Stellung zu dem Tatsachenmaterial gerade umgekehrt worden ist, wie sie damals war. „Freute man sich damals über die vielen Tatsachen, die man stützend für die Lehre ins Feld zu führen hatte, so wäre man jetzt auch schon mit etwas weniger Material zufrieden". Aber mit bewährter Meisterschaft weiss er aus der verwirrenden Fülle der neuen Gesichte das Entscheidende herauszuheben und es für plastische Ausgestaltung des Gebietes zu verwerten.

Das Werk zerfällt in zwei sehr ungleiche Kapitel: die grosse Stereochemie des Kohlenstoffes und die verhältnismässig viel kleinere aller andern Elemente, soweit entsprechende Erscheinungen an ihnen beobachtet worden sind. Die einzelnen Kapitel sind: das asymmetrische Kohlenstoffatom; Verbindung mit mehrern asymmetrischen Kohlenstoffatomen; die Ringverbindung; Darstellung der isolierten Antipoden, Ortsbestimmung bei Stereomeren; Umwandlung von optischen Antipoden; mehrfache Kohlenstoffverbindung; numerischer Wert des Drehungsvermögens; sterische Erwägungen, die sich nicht auf molekulare Dissymmetrie gründen. Hiermit ist die Stereochemie des Kohlenstoffes erledigt; der zweite Teil bringt einerseits die optische Isomerie, anderseits die von dieser unabhängigen sterischen Erscheinungen.

In der Beurteilung der verschiedenen Anschauungen entwickelt der Verfasser eine grosse Zurückhaltung, an deren Stelle man zuweilen eingehendere Darlegungen wünschte. Der Berichterstatter hat diesen Wunsch insbesondere bezüglich der Waldenschen Umlagerung empfunden, deren fundamentale Bedeutung für die ganze Theorie auch durch die inzwischen veröffentlichten Arbeiten E. Fischers nicht vermindert zu sein scheint.

Dass trotz dieser Zurückhaltung eine Fülle von feinen und weitreichenden Bemerkungen sich durch das Buch verstreut findet, weiss jeder, der auch nur ein Werk van 't Hoffs gelesen hat. Und so wird man diese dritte Auflage des Fundamentalwerkes neben die beiden ersten stellen, und man kann in einer freien Stunde durch den Vergleich der entsprechenden Kapitel mehr über die Entwicklungsgeschichte und die Entwicklungsgesetze der Wissenschaft lernen, als in mancher dickleibigen „Geschichte". *W. O.*

Aus der Adolf Salomonsohnstiftung, welche den Zweck hat, „Beihilfen zu gewähren behufs Förderung wichtiger Arbeiten auf den Gebieten der Naturwissenschaften (einschliesslich Biologie und Medizin) durch hervorragende tüchtige Kräfte, denen für die längere Dauer der Forschungen genügende Mittel nicht zur Verfügung stehen" sind stiftungsgemäss bis zu 2300 Mark zur Verwendung verfügbar.

Bewerbungen sind bis zum 1. März 1910 schriftlich an den Wirklichen Geheimen Oberregierungsrat Dr. Schmidt in Berlin, Unter den Linden 4, mit der Aufschrift Adolf Salomonsohn-Stiftungssache zu richten.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

R. ABEGG IN BRESLAU, S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN LEIPZIG, G. BREDIG UND J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN KARLSRUHE, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, W. SPRING IN LÜTTICH, TH. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

[illegible] | [illegible]

LXXI. BAND, 6. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1910

Ausgegeben am [illegible] 1910